

# **Sensorische Bewertung von Emissionen aus Konsumgütern und Bauprodukten mittels GC-Olfaktometrie, empfundener Intensität und Hedonik**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Jennifer Bartsch

aus Braunschweig

1. Referent:	apl. Professor Dr. Tunga Salthammer
2. Referent:	Professor Dr. Peter Winterhalter
eingereicht am:	24.02.2016
mündliche Prüfung (Disputation) am:	03.06.2016

Druckjahr 2017

## **Vorveröffentlichungen der Dissertation**

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### **Publikation**

Bartsch J, Uhde E, Salthammer T. Analysis of odour compounds from scented consumer products using gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry. Anal Chim Acta.2016;904:98-106.

### **Tagungsbeiträge**

Bartsch J, Schulz N, Uhde E. Sensory evaluation of consumer products by gas chromatography-olfactometry. Healthy Buildings Conference. Brisbane; 2012.

Schulz N, Bartsch J. GC-O/FID odour analysis for consumer products, Conference of "Emissions and odours from materials". Brüssel; 2012.

Schulz N, Stolte R, Bartsch J. Evaluierung einer Methode zur sensorischen Bewertung von Bauprodukten. Fachkonferenz zum Abschluss der Pilotphase des AgBB zur Geruchsprüfung von Bauprodukten. Dessau; 2015.

## **Danksagung**

Hiermit danke ich allen, die mich bei der Anfertigung meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Tunga Salthammer für die Bereitstellung des Themas, die Betreuung und die wegweisenden Gespräche.

Herrn Prof. Dr. Peter Winterhalter danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und Herrn Prof. Dr. Uwe Schröder für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Außerdem danke ich:

- Herrn Dr. Erik Uhde für die fachliche Begleitung meiner Arbeit, die Ratschläge und wertvollen Anregungen. Vielen Dank zudem für die Unterstützung beim Zusammenbau des Vergleichsmaßstabes und alles „Programmiertechnische“. Hierfür danke ich ebenfalls Herrn Frank Fuhrmann und Herrn Sebastian Willenborg.
- Frau Nicole Schulz für das Näherbringen des Themas „Geruch“, die hilfreichen Gespräche, ihre Unterstützung und den Erfahrungsaustausch bei den Geruchsprüfungen.
- Frau Doreen Markewitz, Frau Astrid Schwarz und Frau Nortje Siwinski für die analytische Unterstützung und die quantitativen Auswertungen innerhalb der Routine-Analytik.
- meinen GC-O Nasen Herrn Sebastian Etienne, Frau Christina Apel und Frau Ramona Stolte fürs Schnüffeln, sowie allen, die an den Geruchsprüfungen teilgenommen haben.
- Ramona und Nicole für die überwiegende Übernahme der Testleitung bei den Geruchsbewertungen an den Prüfkammern und die Möglichkeit der Rohdatenverwendung.
- meinen Bürokolleginnen Frau Ruth Giesen, Frau Dr. Janna Freitag und -kollegen Herrn André Heise, die mich auch in angespannter und gestresster Laune ertrugen. Danke für die aufmunternden Worte, hilfreichen Hinweise und das freundschaftliche Miteinander.
- allen, die meine Arbeit Korrektur gelesen haben.
- meinen Freunden und Bekannten vom DLR für den Austausch über Strömungen. Vor allem danke ich Herrn Gerrit Heilers für seine umfangreiche Unterstützung bei den Strömungssimulationen, seine Geduld bei der Umsetzung der Überlegungen und das Zeit nehmen.
- den Mitarbeitern der Abteilung MAIC des Fraunhofer WKI für hilfreiche Tipps und die angenehme Arbeitsatmosphäre.
- der „Nachhaltigen Chemie“ für die netten Kaffeerunden und den Erfahrungsaustausch.

Schließlich möchte ich meinen Freunden und besonders meiner Familie für ihre Geduld in den letzten Jahren, ihren Zuspruch und ihre Ermutigungen insbesondere in schwierigen Zeiten ganz herzlich danken.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>1</b>
1.1 Hintergrund .....	1
1.2 Bisherige Verwendung der GC-O.....	3
1.3 Zielsetzung .....	4
<b>2. Grundlagen.....</b>	<b>7</b>
2.1 Geruchsstoffe und ihre Eigenschaften .....	7
2.1.1 Allgemeines.....	7
2.1.2 Flüchtigkeit und Löslichkeit.....	7
2.1.3 Struktur und chemische Eigenschaften .....	7
2.2 Geruchswahrnehmung .....	8
2.2.1 Physiologische Wahrnehmung .....	8
2.2.2 Psychologische Wahrnehmung .....	11
2.3 Geruchsmischungen .....	13
2.4 Gerüche im Innenraum und mögliche Quellen .....	13
2.5 Duftstoffe .....	16
2.6 Mikroverkapselung von Duftstoffen.....	18
2.7 Deklarationspflicht von bedufteten Produkten .....	19
2.8 Bewertung von Geruchsstoffen.....	21
2.8.1 Hedonik (Empfindungsqualität).....	22
2.8.2 Akzeptanz.....	22
2.8.3 Geruchscharakter.....	23
2.8.4 Geruchsschwellen und Intensität (Geruchsstärke) .....	23
2.8.5 Empfundene Luftqualität (Olf- oder Fanger-Methode) .....	25
2.9 Ausgewählte Methoden der sensorischen Prüfung .....	26
2.9.1 Bewertung mittels GC-O.....	26
2.9.2 Bewertung der Intensität nach VDI 3882 und DIN EN 13725 .....	30
2.9.3 Bewertung mit Vergleichsmaßstab gemäß ISO 16000-28/ VDI 4302 Blatt 1 ...	30
2.10 Relevante Grundlagen zur Strömungsmechanik.....	34

<b>3.</b>	<b>Material und Methoden.....</b>	<b>36</b>
3.1	Probenahme und Adsorbentien .....	36
3.2	Prüfkammern.....	36
3.2.1	Exsikkator .....	36
3.2.2	Emissionsprüfkammern .....	37
3.2.3	Mikrokammer .....	38
3.3	Eignungsprüfung und Einarbeitung der Probanden .....	39
3.3.1	Panelzusammensetzung.....	39
3.3.2	Eignungsprüfung mittels Sniffing Sticks .....	39
3.3.3	Auswahl und Training der Probanden.....	40
3.4	Instrumentelles und Analytik .....	41
3.4.1	TD-GC-MS.....	41
3.4.2	TD-GC-O-FID .....	42
3.4.3	Temperaturprogramm.....	44
3.4.4	Wiederholungsmessungen.....	45
3.4.5	Geruchsdatenbank .....	45
3.4.6	Retentionsindexberechnung .....	45
3.5	Sensorische Bewertung von bedufteten Produkten.....	46
3.5.1	Duftkerzen .....	46
3.5.2	Duftdrucke.....	48
3.5.3	Sonstige beduftete Produkte .....	49
3.6	Untersuchungen zur Bestätigung der Messmethode.....	50
3.6.1	Messungen in der Mikrokammer .....	50
3.6.2	Exsikkatormessungen hintereinander.....	50
3.6.3	Wachsarten .....	51
3.6.4	Untersuchungen des Kerzenwachses .....	51
3.7	Sensorische Bewertung von Produkten mit einem Störgeruch.....	52
3.8	Sensorische Bewertung mittels Vergleichsmaß (ISO 16000-28) und GC-O.....	54
3.8.1	Aufbau des Vergleichsmaßstabes.....	54

3.8.2	Strömungsverhältnisse im Trichter .....	57
3.8.3	Strömungsverhältnisse im Trichter -Übertragung auf die Realität .....	58
3.8.4	Überprüfung des Vergleichsmaßstabes und Leistungsprüfung der Probanden .	58
3.8.5	Entwicklung der GC-O Methode und untersuchte Bauprodukte .....	59
3.8.6	Anwendung der GC-O Methode für untersuchte Naturfaserproben .....	62
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>64</b>
4.1	Bestätigung der Messmethode .....	64
4.1.1	Temperaturprogramm.....	64
4.1.2	Probanden und Intensitätsbestimmung.....	65
4.1.3	Wiederholungsmessungen.....	66
4.1.4	Messungen in der Mikroammer .....	66
4.1.5	Exsikkatormessungen hintereinander.....	68
4.1.6	Wachsarten .....	69
4.1.7	Untersuchungen des Kerzenwachses .....	69
4.2	Sensorische Bewertung von bedufteten Produkten.....	71
4.2.1	Produktinformation .....	72
4.2.2	Hauptkomponenten .....	72
4.2.3	Duftkerzen .....	76
4.2.4	Beduftete Printprodukte .....	78
4.2.5	Sonstige beduftete Produkte.....	81
4.2.6	Allergene Substanzen.....	81
4.2.7	Einschränkungen .....	85
4.3	Sensorische Bewertung von Produkten mit einem Störgeruch.....	87
4.3.1	Aufklärung von Stör- und Fehlgerüchen.....	88
4.3.2	Charakteristische geruchsaktive Verbindungen .....	92
4.4	Sensorische Bewertung mittels Vergleichsmaß (ISO 16000-28) und GC-O.....	93
4.4.1	Aufbau des Vergleichsmaßstabes.....	94
4.4.2	Strömungsverhältnisse im Trichter .....	94

4.4.3	Strömungsverhältnisse im Trichter - Übertragung auf die Realität .....	102
4.4.4	Entwicklung der GC-O Methode und untersuchte Bauprodukte .....	103
4.4.4.1	Bewertung eines Alkydharzlackes (Vergleich über mehrere Tage) .....	109
4.4.4.2	Bewertung eines Bodenbelags (hohe Intensität, unangenehmer Geruch). 111	
4.4.4.3	Bewertung eines Bodenbelages (Vergleich Exsikkator - Prüfkammer) ...	113
4.4.4.4	Bewertung von OSB-Platten (höhere Intensität, neutrale Hedonik).....	114
4.4.4.5	Bewertung von Kiefern Brettern (höhere Intensität, neutrale Hedonik) ....	117
4.4.4.6	Bewertung von drei ähnlichen Bodenbelägen (Vergleich untereinander)	118
4.4.4.7	Bewertung von Proben mit geringer Geruchsintensität .....	120
4.4.4.8	Bewertung eines Dispersionsbelagklebstoffes (direkte Bewertung) .....	122
4.4.5	Anwendung der GC-O Methode für untersuchte Naturfaserproben .....	126
4.5	Empfehlungen für Produktuntersuchungen .....	139
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>144</b>
<b>6.</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>149</b>
<b>7.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>161</b>



## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Mögliche Einteilung flüchtiger und semiflüchtiger Verbindungen nach dem Elutionsbereich.....	14
<b>Tabelle 2:</b> Emittierte Geruchssubstanzen in Innenräumen und ihre Quellen nach [5, 7, 47]..	15
<b>Tabelle 3:</b> Liste der 26 Duftstoffe mit allergenem Potenzial .....	20
<b>Tabelle 4:</b> Geruchsschwellenwerte einiger Substanzen (in Luft).....	24
<b>Tabelle 5:</b> Übersicht über die einzelnen Intensitätsmessmethoden nach Delahunty [18] .....	28
<b>Tabelle 6:</b> Untersuchte Duftkerzen.....	47
<b>Tabelle 7:</b> Untersuchte Duftdrucke .....	48
<b>Tabelle 8:</b> Sonstige untersuchte Produkte .....	49
<b>Tabelle 9:</b> Untersuchte Produkte mit einem Störgeruch im Exsikkator .....	52
<b>Tabelle 10:</b> Sollwerte Acetonkonzentrationen (FID-Messung) linker Trichter .....	56
<b>Tabelle 11:</b> Untersuchte Bauprodukte und deren Prüfbedingungen.....	61
<b>Tabelle 12:</b> Untersuchte Naturfasern und ihre Bezeichnung.....	62
<b>Tabelle 13:</b> Einige Substanzen einer Rosenkerze im Vergleich (GC-MS) .....	68
<b>Tabelle 14:</b> Unterschiede zwischen Kerzen- und Wachsmessung von K-5 .....	70
<b>Tabelle 15:</b> Hauptkomponenten in $\geq 10$ Produkten ( $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) .....	73
<b>Tabelle 16:</b> Kerzen-Unterschiede (K-15-17).....	77
<b>Tabelle 17:</b> Vergleich der beiden Vanillekerzen .....	77
<b>Tabelle 18:</b> Vermutliche Hauptsubstanzen in einigen Kalenderblättern .....	80
<b>Tabelle 19:</b> Relevanz der 26 EU-regulierten allergenen Substanzen .....	82
<b>Tabelle 20:</b> Charakterisierte Fehlgeruchsverbindungen von ausgewählten Produkten.....	88
<b>Tabelle 21:</b> Vergleich der drei Teppichproben mittels GC-O (Exsikkatormessung).....	91
<b>Tabelle 22:</b> Zusammenfassung der Intensitäts- (II) und Hedonikbewertungen (H) der Bauprodukte nach 3 und 28 Tagen (Mittelwerte) .....	104
<b>Tabelle 23:</b> Hedonik und Intensität des Alkydharzlackes B-1 .....	109
<b>Tabelle 24:</b> Bewertung des Alkydharzlackes B-1 .....	110
<b>Tabelle 25:</b> Bewertung des Bodenbelages B-2.....	112
<b>Tabelle 26:</b> Bewertung des Bodenbelages B-3 im Vergleich mit Exsikkatormessung .....	113
<b>Tabelle 27:</b> Bewertung der OSB-Platten B-4 .....	115
<b>Tabelle 28:</b> Bewertung der Kiefern Bretter B-5d.....	117
<b>Tabelle 29:</b> Bewertung des Bodenbelages B-6d nach 28 Tagen .....	118
<b>Tabelle 30:</b> Bewertung des Bodenbelages B-7i nach 28 Tagen .....	119

<b>Tabelle 31:</b> Bewertung des Bodenbelages B-8i nach 28 Tagen .....	119
<b>Tabelle 32:</b> Bewertung des Urethan-Alkydharzlackes B-12d .....	122
<b>Tabelle 33:</b> Bewertung des Dispersionsbelagklebstoffes B-13 .....	123
<b>Tabelle 34:</b> Vergleich der Hedonikbewertung von Faser1Temp1 bei gleicher Panelzusammensetzung.....	128
<b>Tabelle 35:</b> Zusammenfassung der Ergebnisse mittels GC-O von Fasertyp 1 .....	130
<b>Tabelle 36:</b> Gesamtgeruchsbewertung von Fasertyp 1 .....	131
<b>Tabelle 37:</b> Ergebnis GC-O Faser2 .....	133
<b>Tabelle 38:</b> Gesamtgeruchsbewertung von Fasertyp 2.....	133
<b>Tabelle 39:</b> Zusammenfassung der Ergebnisse mittels GC-O vom Fasertyp 3.....	134
<b>Tabelle 40:</b> Gesamtgeruchsbewertung von Fasertyp 3.....	136
<b>Tabelle 41:</b> Gesamtgeruchsbewertung von Fasertyp 4.....	137

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Verfahren zur Bewertung der Luftqualität nach [25] .....	6
<b>Abbildung 2:</b> Darstellung der Duftwahrnehmung (mit freundlicher Genehmigung der Nobel Foundation) [31].....	10
<b>Abbildung 3:</b> Darstellung der Duftstofffreisetzung bei Reibung der Mikrokapseln [57].....	19
<b>Abbildung 4:</b> Zweidimensionale Hedoniskala.....	22
<b>Abbildung 5:</b> Darstellung von "Olf" und "Dezipol" nach Fanger [25] .....	25
<b>Abbildung 6:</b> Schematische Darstellung eines GC-O-Systems nach Plutowska [81] .....	26
<b>Abbildung 7:</b> Zusammenhang von Acetonkonzentration und empfundener Luftqualität (mit freundlicher Genehmigung von Prof. Philomena Bluysen) [97] .....	32
<b>Abbildung 8:</b> Strömungsarten im Rohr [99] .....	34
<b>Abbildung 9:</b> Verwendete Exsikkatoren (links) und Probenahme (rechts) .....	37
<b>Abbildung 10:</b> Darstellung einer 1 m <sup>3</sup> -Glaskammer (links) und 3 m <sup>3</sup> -Edelstahlkammer (rechts).....	37
<b>Abbildung 11:</b> Verwendetes Mikrokammersystem .....	38
<b>Abbildung 12:</b> Verwendeter TD-GC-O-FID .....	42
<b>Abbildung 13:</b> Grundlegender Aufbau des Vergleichsmaßstabes .....	54
<b>Abbildung 14:</b> Trichterinnenmaße mit Rohrstück [mm] .....	56
<b>Abbildung 15:</b> Überprüfung der Konzentration (links) und des Volumenstroms (rechts) .....	59
<b>Abbildung 16:</b> Befüllung des Beutels (links) und die indirekte Bewertung (rechts).....	60
<b>Abbildung 17:</b> Direkte Bewertung einer Probe mit einem Trichter an der 3 m <sup>3</sup> -Prüfkammer (links) und anschließender Geruchseinordnung am Vergleichsmaßstab (rechts) .....	60
<b>Abbildung 18:</b> Ausschnitt eines Chromatogramms mit einer Anfangstemperatur von 28°C (links) und 35°C (rechts) im Vergleich (Peaknr. 1: Aceton, 2: Dimethylsulfid, 3: Butanon, 4: Tetrahydrofuran, 5: Benzol).....	65
<b>Abbildung 19:</b> Chromatogramm (Ausschnitt) von P-11 aus Exsikkator-Messung mit Darstellung des Bereiches, der vorwiegend den himbeerartigen Geruch bestimmte (β-Damascon: 23,8 Min, Isomethyl-α-Ionon: 25,4 Min und β-Ionon: 25,7 Min).....	67
<b>Abbildung 20:</b> Vorkommen der Geruchssubstanzen in den 44 untersuchten Produkten .....	75
<b>Abbildung 21:</b> GC-O-FID-Chromatogramm (Ausschnitt) von P-13 vor der Reibung an der Oberfläche .....	78
<b>Abbildung 22:</b> GC-O-FID-Chromatogramm (Ausschnitt) von P-13 nach der Reibung an der Oberfläche (Aktivierung) .....	79

<b>Abbildung 23:</b> Ausschnitt eines GC-O-Chromatogrammes von der Vanille-Kerze K-9 (1: p-Anisaldehyd, 2: Eugenol, 3: $\gamma$ -Nonalacton, 4: Ethylvanillin, 5: $\gamma$ -Decalacton) .....	84
<b>Abbildung 24:</b> Wahrnehmung der Spurensubstanz 1-Octen-3-ol bei Kerze K-8 .....	92
<b>Abbildung 25:</b> Geschwindigkeitsverlauf eines Trichters (Volumenstrom: 54 L/min) .....	95
<b>Abbildung 26:</b> Wirbelviskosität eines durchströmten Trichters (Volumenstrom: 54 L/min). 95	
<b>Abbildung 27:</b> Darstellung der Geschwindigkeitsvektoren „mit Kopf“ als Hindernis vor dem Trichter (Volumenstrom: 54 L/min) .....	96
<b>Abbildung 28:</b> Darstellung der Wirbelviskosität „mit Kopf“ als Hindernis vor dem Trichter (Volumenstrom: 54 L/min) .....	97
<b>Abbildung 29:</b> Geschwindigkeitsverlauf eines Trichters (Blendenweite: 10 mm, Volumenstrom: 54 L/min) .....	98
<b>Abbildung 30:</b> Wirbelviskosität eines Trichters (Blendenweite: 10 mm, Volumenstrom: 54 L/min) .....	98
<b>Abbildung 31:</b> Geschwindigkeitsverlauf eines Trichters (Blendenweite: 15 mm, Volumenstrom: 54 L/min) .....	99
<b>Abbildung 32:</b> Wirbelviskosität eines Trichters (Blendenweite: 15 mm, Volumenstrom: 54 L/min) .....	100
<b>Abbildung 33:</b> Geschwindigkeitsverlauf eines Trichters mit einer Ausgleichsstrecke (Volumenstrom: 54 L/min) .....	101
<b>Abbildung 34:</b> Wirbelviskosität eines Trichters mit einer Ausgleichsstrecke (Volumenstrom: 54 L/min) .....	101
<b>Abbildung 35:</b> Zusammenhang der Hedonik und empfundener Intensität der untersuchten Bauprodukte (Mittelwerte nach 3 und 28 Tagen). Für B-4 (OSB) wurden die Werte nach 7 Tagen einbezogen, da nach 3 Tagen keine Hedonikbewertung erfolgte.....	105
<b>Abbildung 36:</b> Vergleich der direkten und indirekten Bewertungen der empfundenen Intensität von sieben Bauprodukten nach 28 Tagen.....	106
<b>Abbildung 37:</b> Vergleich der direkten und indirekten Bewertungen der Hedonik von sieben Bauprodukten nach 28 Tagen.....	107
<b>Abbildung 38:</b> Chromatogramm von B-4d mit den geruchlich wahrgenommenen Substanzen (Zuordnung der Nummern s. Tabelle 27).....	115
<b>Abbildung 39:</b> Hedonikbewertung vs. empfundene Intensität der untersuchten Naturfasern (Mittelwerte nach 48 Stunden).....	126
<b>Abbildung 40:</b> Verteilung der Hedonikbewertungen der Naturfasern bei 24 Probanden.....	127

<b>Abbildung 41:</b> Hedonikbewertung von Fasertyp 1 in Messreihenfolge (Mittelwerte und Standardabweichungen) .....	128
<b>Abbildung 42:</b> Wahrgenommene Gerüche von Faser1Temp1 unbehandelt.....	129
<b>Abbildung 43:</b> Chromatogramm des unbehandelten Fasertyps 3 (1: nicht identifiziert, 2: Essigsäure, 3: Isopentansäure, 4: 1-Octen-3-on?/1-Octen-3-ol?, 5: n-Nonanal, 6: trans-2-Nonenal?/nicht identifiziert) .....	135
<b>Abbildung 44:</b> Chromatogramm von Faser3Be2 (1: nicht identifiziert, 2: Essigsäure, 3: 1-Octen-3-on?/1-Octen-3-ol?, 4: n-Nonanal, 5: trans-2-Nonenal?).....	135

## Abkürzungsverzeichnis

AEVA	Aromaextraktverdünnungsanalyse
BTEX-Aromaten	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol
CAS	Chemical Abstracts Service
CHARM	Combined Hedonic And Response Measurement
CFD	Computational Fluid Dynamics
DIN	Deutsche Industrie Norm
DKD	Deutscher Kalibrierdienst
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GC-O	GC-Olfaktometrie
GE	Geruchseinheit
ISO	International Organisation for Standardization
Konz.	Konzentration
m/z	Masseladungsverhältnis
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
MSD	massenselektiver Detektor
n.n.	nicht nachweisbar
Nr.	Nummer
ODP	Olfactory Detection Port
pA	Picoampere
PBM	Probability Based Matching of Mass Spectra
PD	Prozentzahl Unzufriedener (Percentage Dissatisfied)
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
RI	Retentionsindex
RT	Retentionszeit
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk (Styrene Butadiene Rubber)
SCCS	Scientific Committee on Consumer Safety
SCCNFP	Scientific Committee on Cosmetic and Non-Food Products Intended for Consumers
Std	Stunde
T	Tage

TD	Thermodesorption
Temp	Temperatur
TKE	Turbulente kinetische Energie
UBA	Umweltbundesamt
VDA	Verband der Automobilindustrie
VOC	Volatile Organic Compounds
WKI	Wilhelm-Klauditz-Institut

## Symbole und Formelzeichen

$\alpha$	Irrtumswahrscheinlichkeit
$\rho$	Dichte des Fluids
$\eta$	dynamische Viskosität
$\nu$	kinematische Viskosität
$\Pi$	Empfundene Intensität (perceived intensity)
$C$	Konzentration
$C_n$	Anzahl der Kohlenstoffatome (C-Atome)
$C_0$	Konzentration an der Geruchsschwelle
$d$	Grenzen des Konfidenzintervalls
$d_i$	Innendurchmesser des Rohres
$I$	Intensität
$K$	Konstante
$n$	Probandenzahl
$s$	Standardabweichung
$t_{(1-\alpha/2);n-1}$	$(1-\alpha/2)$ - Perzentil der t-Verteilung
$t_{Cn}$	Retentionszeit des n-Alkans
$t_S$	Retentionszeit der interessierenden Substanz S
$\bar{v}$	gemittelte Geschwindigkeit der Hauptbewegung der Strömung
$\bar{x}$	Mittelwert aus den Probandenantworten
$x_i$	Bewertung eines Prüfers i



## **1. Einleitung und Zielsetzung**

### **1.1 Hintergrund**

Fast ständig stehen wir in Kontakt mit Düften und Geruchsstoffen. Sie bestimmen unseren Alltag dabei weitaus mehr, als es uns bewusst ist. Gerüche und deren Wahrnehmung sind seit jeher ein wesentlicher Bestandteil des Lebens. Stammesgeschichtlich ist der Geruchs-, zusammen mit dem Geschmackssinn, der älteste aller Sinne [1]. Im Hinblick auf das Überleben ist die Notwendigkeit der Geruchswahrnehmung zwar rückläufig, die enge Verknüpfung von Gerüchen mit Attraktivitätsempfinden, Emotionen und Erinnerungen ist dennoch von starker Bedeutung [2]. Daher können Gerüche unser Wohlbefinden und unsere Lebensqualität deutlich beeinflussen. Angenehme Gerüche rufen oft positive Empfindungen hervor, während unangenehme Gerüche zu Besorgnis und Unwohlsein führen können [2, 3]. Eng hiermit verbunden sind die Warnfunktion und die gesteigerte Aufmerksamkeit bei der Geruchswahrnehmung [4]. Ohne Zweifel spielen Gerüche im Bereich der Lebensmittel und deren Auswahl eine entscheidende Rolle [1]. So kann die Reife einer Frucht bestimmt oder ein verdorbenes Lebensmittel anhand des Geruches erkannt und vermieden werden.

Der Mensch hält sich größtenteils in Innenräumen auf. Dabei verbringt er durchschnittlich täglich etwa 15-16 Stunden in seiner Wohnung oder häuslichen Umgebung [5]. Gerüche treten unter anderem durch Emissionen aus Baumaterialien und Konsumgütern wie Möbeln und Einrichtungsgegenständen auf. Vor allem unangenehme und untypische Gerüche, sogenannte Fehlgerüche (off-odours), können zu Besorgnis über eine mögliche Toxizität und Verärgerung über den Produktkauf führen, was dann Reklamationen zur Folge haben kann. Ein wichtiges Ziel sollte daher das Verringern der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (volatile organic compound, VOC) sein, um so auch möglichst Geruchsbelästigungen zu vermindern, wobei zu beachten ist, dass auch geringe Substanzkonzentrationen einen Geruchsreiz auslösen können [4, 6, 7].

Geruchsverursacher im Innenraum können außerdem „Raumluftverbesserer“ oder andere beduftete Konsumgüter sein, welche sich als zusätzliche VOC-Quelle wiederum auf die Innenraumlufthausqualität auswirken können. Der Einsatz sowohl natürlicher als auch zunehmend synthetischer Düfte entwickelt sich rasant. Viele Produkte sind mittlerweile der breiten Öffentlichkeit zugänglich. Zu den „Raumluftverbesserern“ zählen unter anderem Duftkerzen, Aerosolsprays, Duftöle und -gele und Räucherstäbchen. Sie werden vor allem genutzt, um unangenehme Gerüche zu maskieren oder weil sie Wohlgefallen hervorrufen [1, 4, 8, 9].

Die Verwendung von Geruchsstoffen zur Beeinflussung des Konsumentenverhaltens wird als Geruchs- oder Duftmarketing bezeichnet und bildet einen großen Wachstumsmarkt. Die Beduftung geschieht für den Menschen entweder klar erkennbar oder aber (wesentlich häufiger) unwissentlich und unbewusst. So werden zum Beispiel Personen beim Betreten eines Kaufhauses durch den Einsatz von Duftstoffen nahe der Wahrnehmungsschwelle gesteuert, um ihr Kaufverhalten zu beeinflussen und ihre Aufenthaltsdauer zu steigern [4, 10]. Erkenntnisse über die positive Wirkung von Duftstoffen werden als Werbeträger genutzt und führen dazu, dass Produkte zur Attraktivitäts- und Akzeptanzsteigerung zunehmend beduftet werden, wobei ein Produkt mehrere Hundert Substanzen enthalten kann [4, 10, 11].

Der Markt der Duftstoffe scheint unendlich, ebenso die Marketingstrategien. Auch die Freisetzung der Duftmoleküle bei Bedarf und Interesse der Nutzer ist von Bedeutung. Dies kann zum Beispiel durch Raumsprays realisiert werden, aber auch Printmedien bedienen sich im Zeitalter des digitalen Wandels dieser Möglichkeit. Durch verschiedene Techniken können Gerüche „eingefangen“, auf Papier gebracht und beispielsweise durch Reibung freigesetzt werden [12, 13]. Hierbei haben die Personen häufig zusätzlich den direkten Hautkontakt mit den aufgetragenen Duftstoffen und sie atmen die Duftstoffe ganz bewusst ein. So kann die verbrachte Zeit mit dem Printmedium erhöht und eine, wie eingangs erwähnte, emotionale Bindung aufgebaut werden. Die Langlebigkeit der Geruchsstoffe auf dem Papier durch das Verfahren der Mikroverkapselung wird ebenfalls beworben [14].

Der Einsatz von Düften in diversen Lebensbereichen kann jedoch auch negative Wirkungen hervorrufen. Manche Menschen empfinden diese Gerüche als „zu viel“ und sie können so zur Belastung werden. Einige Substanzen können auch zu Kopfschmerzen, Schleimhautreizungen, Atembeschwerden oder Allergien führen [4]. Da Gefahrensymbole und weitere Kennzeichnungen bei Duftprodukten nur selten oder unzureichend auf der Verpackung vorhanden sind [9], ist die bewusste Vermeidung gewisser Duftstoffe problematisch. Angesichts der wachsenden Anzahl an Duftstoffen mit verschiedenen Expositionswegen (oral, dermal, inhalativ) wird eine Bewertung ebenfalls schwierig. Eine Regulierung einiger Allergene findet in der Europäischen Union (EU) bereits im Kosmetik- oder Spielzeugbereich Anwendung, weitere Beschränkungen werden in anderen Bereichen wie beispielsweise bei Duftkerzen empfohlen [4, 15-17].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diverse beduftete und unbeduftete Konsumgüter und Bauprodukte auf ihre Emissionen untersucht und sensorisch bewertet. Hierbei wurde die Analytik mittels Thermodesorptions-Gaschromatographie-Olfaktometrie (TD-GC-O) parallel

zu den Routineemissionsmessungen mittels TD-GC-Massenspektrometrie (TD-GC-MS) gewählt. Die GC-O kombiniert die instrumentelle und eine humansensorische Methode, wobei neben einem konventionellen Detektor der empfindliche Detektor „Nase“ eingesetzt wird [18]. Schwierigkeiten bei Geruchsmessungen sind die Subjektivität und die oftmals aufwendigen Messmethoden [1, 2]. Ein zentrales Ziel der Arbeit war daher die Beurteilung der Anwendbarkeit und Einsatzmöglichkeiten der GC-O im Bereich der geruchsaktiven Konsumgüter und Bauprodukte. Neben der Identifikation der Geruchssubstanzen waren auch die Intensitäts- und Hedonikbestimmung der Produkte im Rahmen der ISO 16000-28 und der Aufbau des dafür notwendigen Vergleichsmaßstabes [19] von Bedeutung.

## **1.2 Bisherige Verwendung der GC-O**

Für die Unterscheidung zwischen geruchsaktiven und -inaktiven volatilen Substanzen ist die Gaschromatographie in Kombination mit der Olfaktometrie eine mögliche Methode der Geruchsaufklärung. Sie wird als Verfahren in der Lebensmittel- oder Parfümindustrie genutzt und hat sich besonders in der Aromastoffanalyse zu einem wichtigen Instrument entwickelt [2, 18]. Einzelsubstanzen und komplexe Gemische können mit dem Verfahren sensorisch untersucht werden. Bei rein chemisch-instrumentellen Analysen kann es vorkommen, dass geruchsrelevante Substanzen aufgrund ihrer geringen Konzentration nicht erfasst werden. Diese können aber (teils wesentlich) zum Hauptgeruch des Produktes beitragen. Durch die hohe Nachweisempfindlichkeit der Nase ist es möglich, eine Vielzahl der Geruchssubstanzen sensorisch mithilfe der GC-O wahrzunehmen. Daher eröffnen sich zahlreiche Möglichkeiten, die GC-O auch für weitere neue Themenfelder zu nutzen [2, 3, 18, 20].

Bisweilen wird die GC-O im Bereich der Material- und Innenraumanalytik verwendet, um Fehlgerüche, also produktuntypische Gerüche, von Bauprodukten aufzuklären [21]. Jedoch könnte die Methode ebenfalls im Produktionsprozess eingesetzt werden und so zu einer Geruchsminderung des Endproduktes beitragen. In ersten Untersuchungen wird bereits die Kombination der Messung und Analyse von VOCs mit der sensorischen Evaluierung über die GC-O durchgeführt [2, 3, 20-23]. Die Bewertung von Konsumgütern, insbesondere von Duftprodukten, mittels TD-GC-MS und zusätzlicher sensorischer Analyse via TD-GC-O kann daher ein potentielles Anwendungsgebiet sein.

### 1.3 Zielsetzung

Innerhalb dieser Arbeit war das Hauptziel die Untersuchung der Anwendbarkeit und Eignung der GC-O im Bereich der Emissionsuntersuchungen von Konsumgütern und Bauprodukten. Die gängige chemisch-instrumentelle Analytik mittels TD-GC-MS sollte mit der human-sensorischen Methode der TD-GC-O kombiniert werden. Eine sensorische Bewertung sollte anhand verschiedener ausgewählter bedufteter und unbedufteter Produkte, die üblicherweise im Innenraum eingesetzt werden, erfolgen. Hierbei standen die Verwendung geeigneter Prüfkammern (statisches und dynamisches System) und die Entwicklung eines angemessenen Messverfahrens im Vordergrund. Eine Herausforderung war die Anpassung der Probenahme-strategie und der sensorischen Analytik unter der Beachtung des entsprechenden Trainings der Probanden und den auftretenden Grenzen des personengebundenen Messverfahrens. Es war zu zeigen, inwiefern sich die GC-O mit einem vertretbaren Zeit- und Messaufwand in die VOC-Routineanalytik eines Labors integrieren lässt und ob die Parallelmessungen nützliche Zusatzinformationen zu den VOC-Emissionsdaten liefern können. Dies kann zukünftig im Bereich der Prozess- und Produktoptimierung und bei der Identifikation geruchsrelevanter Einzelverbindungen von Interesse sein. Ein neuer Ansatz bei der Bewertung geruchsaktiver Produkte sollte zudem die Beurteilung der Kombination aus GC-O, GC-MS und der Bewertung nach ISO 16000-28 sein.

Die Arbeit gliedert sich in drei Teilbereiche, die nachfolgend aufgeführt sind:

- Sensorische Bewertung von bedufteten Produkten
- Sensorische Bewertung von Produkten mit einem Störgeruch
- Sensorische Bewertung mittels Vergleichsmaß (ISO 16000-28) und GC-O

In den ersten beiden Bereichen sollten vorwiegend die emittierten geruchsaktiven Verbindungen der Produkte charakterisiert werden. Die den Geruch bestimmende Substanzen können in sehr geringen Konzentrationen vorkommen, so dass eine ergänzende humansensorische Analyse ratsam sein kann. Bei Vergleichsmessungen ähnlicher Produkte sollten auch die Intensitäten der Hauptgeruchsstoffe mitbetrachtet werden. Neben der Identifikation der Geruchssubstanzen waren im dritten Teilbereich zusätzlich die Intensitätsbeurteilung der Einzelsubstanzen (mittels GC-O) und des Gesamtproduktes (mittels Vergleichsmaßstab) sowie die hedonische Wirkung relevant.

### Sensorische Bewertung von bedufteten Produkten

Einen Teilbereich bildeten die Duftprodukte, aufgeteilt in drei Gruppen: „Duftkerzen“, „Duftdrucke“ und „sonstige beduftete Produkte“. Hierbei waren erstmals mit Geruchsstoffen bedruckte Flächen zu untersuchen. Mit dem Wachstum des Marktes für Duftprodukte steigen auch in der Öffentlichkeit das Bewusstsein und die Bedenken der Auswirkung von Duftstoffen und Gerüchen auf die Gesundheit [1, 24]. Durch die Identifikation der emittierten Substanzen sollte unter anderem ein Überblick über die Vielfalt der Geruchsverbindungen in den einzelnen Produkten gegeben werden. Bisher werden die Emissionen meist nur über die klassische VOC-Analytik analysiert. Da Duftstoffe auch in geringen Konzentrationen freigesetzt werden, könnte die GC-O die Ergebnisse der GC-MS Messungen unterstützen und wichtige zusätzliche Informationen über emittierte Geruchssubstanzen liefern. Für die Untersuchung der Produkte sollte ein geeignetes Prüfverfahren entwickelt werden.

### Sensorische Bewertung von Produkten mit einem Störgeruch

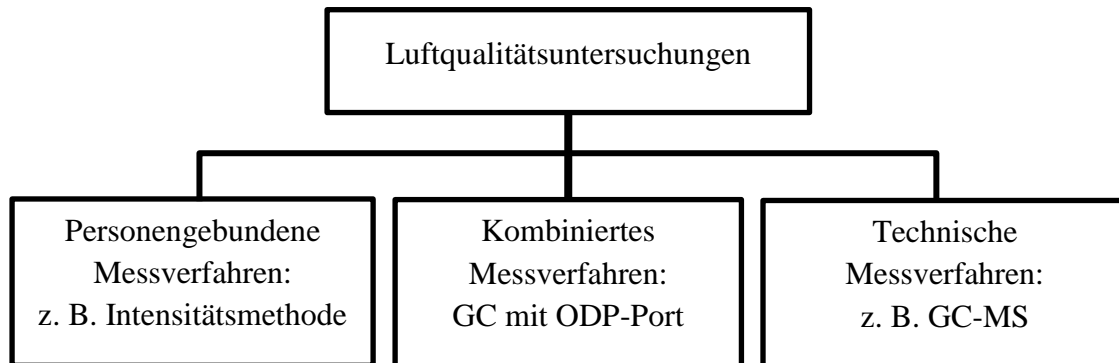
Die erarbeitete Kombination der Verfahren TD-GC-MS und TD-GC-O sollte in diesem Bereich angewandt werden. Dabei standen die Identifikation und das Screening der für den Produktgeruch verantwortlichen Verbindungen im Fokus. Die sensorische Analytik mittels GC-O sollte durchgeführt werden, um von verschiedenen Konsumgütern, welche einen auffälligen Geruch aufwiesen, gezielt die emittierten Störgeruchssubstanzen zu detektieren. Die identifizierten Einzelsubstanzen sollten mit dem Hauptgeruch des Produktes verglichen werden und einen Hinweis auf die Geruchsquellen geben.

### Sensorische Bewertung mittels Vergleichsmaß (ISO 16000-28) und GC-O

In diesem Teilbereich standen die Mitentwicklung und Konzeptionierung des Vergleichsmaßstabes nach ISO 16000-28 [19] und die Betrachtung der Strömungsverhältnisse im Bewertungsrichter im Vordergrund. Der Vergleichsmaßstab ist ein Gerät, um die empfundene Geruchsintensität von Produkten und Materialien mit einem trainierten Probandenpanel einordnen zu können. Zusätzlich zu den Emissionsprüfkammermessungen verschiedener Bauprodukte (Analytik über die GC-MS) sollten die Hedonik und die empfundene Intensität der Proben nach ISO 16000-28 (Intensitätsmethode) bestimmt werden [19]. Darüber hinaus sollte eine Bewertung mittels GC-O erfolgen und die Erfahrungen aus den anderen beiden Teilgebieten berücksichtigt werden. Ziel war eine passende GC-O Methode zu entwickeln, um neben der Gesamtproduktbewertung an der Prüfkammer auch die zum Geruchseindruck

beitragenden Einzelsubstanzen zu bestimmen. Insbesondere die als unangenehm empfundenen Substanzen können dann im Herstellungsprozess gezielt vermindert oder gar vermieden werden. Bei geruchsaktiven Verbindungen, die erst im Innenraum gebildet werden, kann die sensorische Analyse idealerweise Hinweise auf die Geruchsursache geben.

Die Betrachtung der Korrelation der drei verschiedenen erwähnten Luftqualitätsuntersuchungsverfahren war ein wesentlicher Aspekt in diesem Bereich der Arbeit. Die Verfahren sind in Abbildung 1 gezeigt.



**Abbildung 1:** Verfahren zur Bewertung der Luftqualität nach [25]

## **2. Grundlagen**

### **2.1 Geruchsstoffe und ihre Eigenschaften**

#### **2.1.1 Allgemeines**

Der Mensch riecht mit jedem Atemzug. Auch im Schlaf ist der Geruchssinn nicht abschaltbar und Gerüche können diesen sogar beeinflussen [1, 10]. Durch die Einatmung gelangen die Geruchsstoffe nach Befeuchtung und Erwärmung in die Nasenhöhle, wo sie mit den Geruchsrezeptoren wahrgenommen werden. Diese Art der Wahrnehmung wird als orthonasal bezeichnet. Geruchsrezeptoren befinden sich außerdem im Rachenraum. Beim Verzehr von Lebensmitteln nehmen wir Geruchsstoffe dann (zusätzlich) retronasal wahr, weshalb Geruch und Geschmack eine sehr starke Verbindung haben [14].

Geruchsstoffe sind zumeist flüchtige organische Verbindungen. Um Gerüche überhaupt wahrnehmen zu können, müssen Verbindungen ausreichend flüchtig, lipophil und etwas wasserlöslich sein. Wichtige Einflussparameter bei der Geruchswahrnehmung sind Feuchtigkeit und Temperatur, aber auch die Konzentration der Substanzen [4, 25].

#### **2.1.2 Flüchtigkeit und Löslichkeit**

Ob wir einen Geruch wahrnehmen oder nicht, hängt unter anderem vom Dampfdruck, der Struktur und Größe der Verbindungen ab. Die Geruchssubstanzen müssen entsprechend flüchtig sein, um über den Gasraum zum Riechepithel zu gelangen. Dies ist bis zu einer Molmasse von etwa 300 amu (ca. 20 Kohlenstoffatome) möglich. Eine sehr flüchtige Verbindung muss dabei aber nicht unbedingt einen intensiven Geruch hervorrufen. Viele der Verbindungen sind Flüssigkeiten, aber auch Feststoffe wie beispielsweise Vanillin können geruchsaktiv sein. Geruchsstoffe sollten eine gewisse Fett- und Wasserlöslichkeit haben, damit die Substanzen in die Nasenschleimhaut und Membranen eindringen und sich an die Riechsinneshaare (Zilien) binden können. Die Wasserlöslichkeit darf jedoch nicht zu hoch sein, damit die Flüchtigkeit der Substanzen noch ausreichend ist [1, 2, 4, 14].

#### **2.1.3 Struktur und chemische Eigenschaften**

Prinzipiell gibt es keine einheitlichen Strukturmerkmale, bei denen eine Aussage getroffen werden kann, wie genau die Substanz riecht. Dennoch haben die einzelnen funktionellen Gruppen und deren Struktur sowie die Molekülgeometrie einen Einfluss darauf, ob die

Substanzen am Rezeptor andocken können und welchen Geruchsreiz sie auslösen [2, 4, 26]. Geruchstragende funktionelle Gruppen heißen Osmophor, das können neben polaren Gruppen (z. B. Carbonyl-, Ester-, Hydroxygruppe) auch konjugierte Doppelbindungen, Dreifachbindungen und aromatische Systeme sein [27].

Die Auswirkungen der funktionellen Gruppen auf die Geruchsqualität lassen sich teilweise zur Geruchsorientierung zusammenfassen. So haben Aldehyde, Alkohole, Ether, Ketone, Ester, Cyanverbindungen und Nitroverbindungen einen überwiegend angenehmen Geruch. Ester riechen, wie Ketone, vor allem süßlich oder fruchtig. Alkohole und Ketone werden oftmals weniger intensiv als Aldehyde wahrgenommen, wobei höhere Aldehyde zumeist seifig riechen und niedere bis mittlere Aldehyde eher etwas unangenehmer (fettig, stechend und ranzig) empfunden werden. Schwefelverbindungen wie Merkaptane, Thioether, Thioketone und Stickstoffverbindungen (z. B. Isonitrile und Amine) riechen häufig unangenehm [4]. Oftmals können auch Verbindungen unterschiedlicher Struktur einen ähnlichen Geruch verursachen. Zum Beispiel riechen Nonanal, 2-Phenylethanol und Linalool rosenähnlich, besitzen aber eine unterschiedliche Struktur. Enantiomere können sich ebenfalls teils sehr deutlich in der Geruchsqualität oder Intensität unterscheiden. Beispielsweise riecht das (R)-Enantiomer von Lilial intensiver als das (S)-Enantiomer [1, 28, 29].

## **2.2 Geruchswahrnehmung**

### **2.2.1 Physiologische Wahrnehmung**

Die Atmung des Menschen erfolgt in der Regel nur durch ein Nasenloch, welches alle paar Stunden wechselt [4]. Es gibt allerdings auch Menschen, die ein Nasenloch unbewusst bevorzugen [10]. Forciertes kurzes Atmen mit beiden Nasenlöchern wird als Schnüffeln bezeichnet [1]. Dabei kommt es zu einer größeren Turbulenz und Verteilung der Luft im Nasenraum. Gerüche können somit intensiver empfunden, aber auch besser zugeordnet werden, da sie das trigeminale System erreichen können, welches für die Lokalisation von Geruchsquellen zuständig ist [1, 30]. Dies ist zum Beispiel bei sensorischen Messungen von Bedeutung. Viele der Geruchsstoffe (vor allem in höheren Konzentrationen) werden nicht nur über das Riechepithel als Geruch detektiert, sondern lösen auch einen trigeminalen Reiz aus. Dieser bewirkt zusätzliche Empfindungen wie zum Beispiel kühlend, brennend oder feucht. Eukalyptus und Menthol werden typischerweise trigeminal wahrgenommen, während Vanillin oder Schwefelwasserstoff eher zu den rein olfaktorischen Geruchsstoffen gezählt werden. Durch

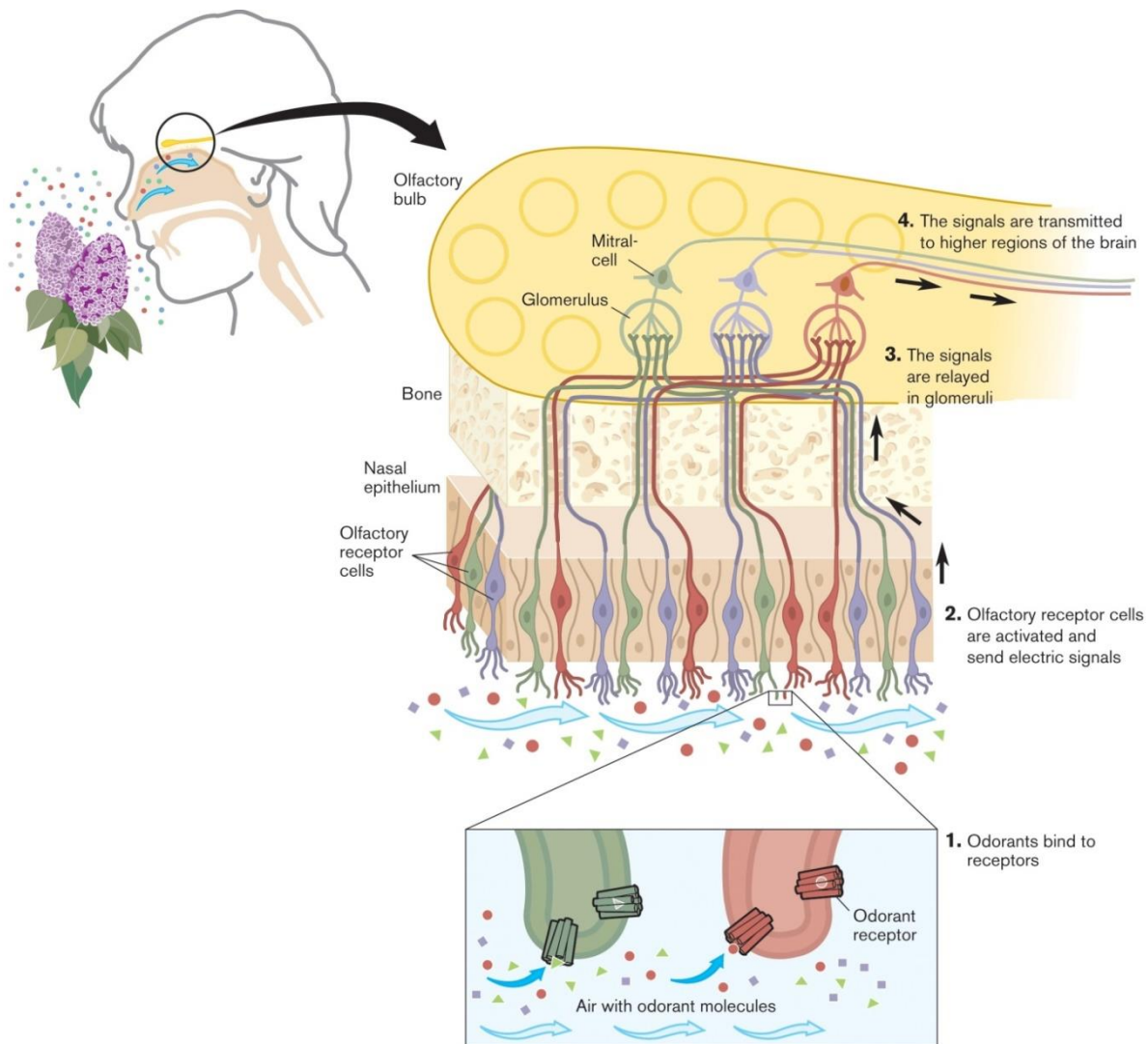


die trigeminale Wahrnehmung ist das Richtungsriechen bzw. die Suche nach einer Geruchsquelle teilweise möglich [1, 4, 14].

Beim Riechen selbst werden zunächst die volatilen Substanzen mit der Atemluft eingesaugt. Fremdstoffe und Partikel größer 10 µm bleiben mehr oder minder gut im Nasen/Rachenraum (Nasenhärchen oder Schleimhaut) hängen [5]. Sie können dann z. B. durch Niesen wieder nach draußen befördert werden. Der Geruchseindruck hängt davon ab, welche und wie viele Moleküle zur Riechschleimhaut mit den über 20 Millionen Sinneszellen, die sich alle vier bis sechs Wochen neu bilden, gelangen [4]. Die Riechschleimhaut bzw. das Riechepithel bedeckt etwa 5 cm<sup>2</sup> pro Nasenseite und aus der Nasendecke ragen feinste Sinneshärchen (Zilien) heraus, die ca. 350 exprimierte Rezeptortypen tragen [4, 14]. Wenn ein passendes Geruchsmolekül an die Riechrezeptoren bindet, wird diese Zelle erregt und sendet elektrische Signale weiter. Die Rezeptorwechselwirkungen beruhen dabei auf Van-der-Waals Kräften oder Wasserstoffbrückenbindungen [27]. Die Rezeptorzelle der Riechschleimhaut besitzt nur einen Rezeptortyp, aber mehrere Rezeptoren dieses Typs sind möglich. Die einzelnen Riechrezeptoren selbst sind nur bedingt spezifisch; zudem können durch Kombination mehrere tausend Gerüche unterschieden werden [4, 31, 32]. Eine neue Studie geht sogar von über einer Billion aus [33]. Die Rezeptoren können als die 350 Buchstaben des Geruchsalphabetes bezeichnet werden, wobei im Übrigen die Riechzellen überall im Körper, unter anderem in der Haut des Menschen, vorkommen [10].

In der Nase laufen die Signale von gleichartigen Rezeptorzellen an spezifischen Glomeruli im Riechkolben (Olfactory bulb) zusammen, wo sie mit den glomerulären Ausläufern der Mitralzellen synaptischen Kontakt haben (siehe dazu Abbildung 1). Bei gleichzeitiger Erregung und einer ausreichenden Anzahl an Molekülen wird das Signal bzw. der Impuls dann von den Mitralzellen in die höheren Hirnregionen weitergegeben und dort als Geruch erkannt und interpretiert. Als einziges Sinnesorgan leitet die Nase die Impulse direkt ins Gehirn weiter, wobei das Riechhirn im limbischen System liegt. Somit ist der Geruchssinn auch der schnellste Sinn. Dies erklärt die enge und direkte Verbindung von Emotionen und Erinnerungen mit Gerüchen [1, 14, 31].

Der Ablauf des Riechvorganges ist im Folgenden anhand eines Duftstoffes dargestellt:



**Abbildung 2:** Darstellung der Duftwahrnehmung (mit freundlicher Genehmigung der Nobel Foundation) [31]

Wie stark wir einen Geruch wahrnehmen, kommt auf die Konzentration der Stoffe an. Allerdings hat eine erhöhte Konzentration nicht unbedingt eine entsprechende Steigerung der Intensität zur Folge. Die Reizschwelle kann zunächst durch Konzentrationssteigerung erhöht werden. Die Wahrnehmung steigt anfangs sprunghaft, erreicht aber irgendwann ein Plateau. Wenn die Exposition länger andauert (Dauerreizung), wird der Geruch irgendwann nicht mehr oder deutlich schwächer registriert (Adaptation), wobei jedoch andere Gerüche zumeist unverändert wahrgenommen werden. Adaptation und Müdigkeit sind Kurzzeiteffekte. Tritt ein Geruch immer wieder auf, gewöhnen wir uns an diesen und reagieren nicht mehr so stark darauf (Habituation). Dieser Effekt ist ein Lernprozess und es dauert einige Minuten, bis sich die Nase wieder regeneriert hat. Habituation und Adaptation desensibilisieren also den Menschen für gewisse Gerüche. Es gibt aber auch den gegenteiligen Effekt, die Sensibilisierung für Substanzen, der oftmals bei Reizungen in der Nähe der Geruchsschwelle auftritt und

bei Duftstoffen im Extremfall zu einer Multiple Chemical Sensitivity (MCS) führen kann. Ein weiterer wichtiger Effekt ist die Kreuzadaptation, bei der es sein kann, dass eine Person nach Wahrnehmung einer Substanz eine zweite Substanz nicht mehr oder deutlich schwächer detektieren kann [1, 4].

Obwohl häufig beschrieben wird, dass der Mensch zu den Mikrosomatikern zählt, bei denen die Augen mehr von Bedeutung sind, kann er dennoch eine Vielzahl von Gerüchen unterscheiden und in geringen Konzentrationen wahrnehmen [1, 14]. Die Schwierigkeit liegt in der Beschreibung der Geruchsart, da unser Vokabular begrenzt ist und Gerüche nur vergleichend und nicht über physikalische Daten beschrieben werden können [27]. Bei vielen Tieren ist der Geruchssinn hingegen bedeutender (teils sogar überlebenswichtig), sie sind Makrosomatiker. Im Vergleich zum Menschen haben Hunde beispielsweise durch die längere Nase eine längere Kontaktzeit mit dem Riechepithel, das auch deutlich mehr Riechzellen beinhaltet (200-300 Millionen) [4, 14]. Manche Hunde können sogar so gut riechen, dass sie u. a. neben der Sprengstoff- oder Drogensuche für die Krebsfrüherkennung ausgebildet werden [10, 14]. Dennoch, weitere Beurteilungen der Gerüche können nur durch den Menschen selbst, oftmals unter Zusammenwirken von mehreren Sinnen, erfolgen.

Bei einigen Menschen treten Riechstörungen auf. Es leiden fast 20 % der Bevölkerung an einer Geruchsstörung (Dysosmie) und 5 % sogar an einer Anosmie, dem kompletten Geruchsverlust, der nach Unfällen oder Krankheiten vorkommen kann. Während eine leichte Geruchsstörung einem Menschen oft kaum bewusst ist, bedeutet eine Anosmie einen deutlichen Verlust an Lebensqualität, da zum Beispiel auch der Geschmack mitbetroffen ist oder die Warnfunktion von Gerüchen entfällt. Es gibt neben der totalen Anosmie auch partielle Anosmien, die viel häufiger auftreten und sich nur auf Einzelstoffe beziehen. Aufgrund möglicher partieller Anosmien sollten Bewertungen von Gerüchen mit mehreren Personen durchgeführt werden [4, 14, 34].

### **2.2.2 Psychologische Wahrnehmung**

Im Zusammenhang mit Gerüchen ist das persönliche subjektive Empfinden relevant. Während ein Teil der Menschen bestimmte Gerüche als angenehm empfindet, bewirken diese Gerüche bei anderen genau das Gegenteil. Sie werden als störend empfunden. Noch bevor Reizreaktionen durch die Substanzen oder andere gesundheitliche Folgen auftreten, wird der Geruch meist schon wahrgenommen. Die Belästigung ist eine wichtige Befindlichkeitsstörung bei auftretenden Gerüchen [4, 6].

Die Wahrnehmung von Gerüchen und deren Bewertungen sind Lernprozesse [4, 35]. Das macht die Geruchswahrnehmung und -erkennung sehr subjektiv, aber auch trainierbar. Der Geruchssinn ist zwar bei Embryonen bereits in der 26. Schwangerschaftswoche vollentwickelt [10], eine Unterscheidung, ob ein Geruch als angenehm oder unangenehm eingestuft wird, findet jedoch erst im weiteren Verlauf des Lebens statt. Vor allem im Kindesalter orientiert sich der Mensch an seinen Eltern oder anderen Personen in seinem Umfeld. Bei der Geruchswahrnehmung sind besonders die soziale und kulturelle Prägung entscheidend, aber auch das Alter oder Geschlecht, persönliche Assoziationen oder lediglich die Jahreszeit, Tagesform oder gar die derzeitige Stimmung können einen Einfluss haben [1, 4, 10, 18]. Kulturelle Unterschiede sind zum Beispiel in der Studie von Sorokowska et al. [36] beschrieben. Die Forschergruppe stellte im Vergleich fest, dass Geruchsschwellen bei Bewohnern des bolivianischen Regenwaldes niedriger lagen als die der Menschen aus Deutschland. Auch die Bewertung der Gerüche kann sich in anderen Kulturen unterscheiden. Der Geruch von verwesendem Fleisch bzw. bei Zersetzung von organischem Material wird in der Regel jedoch kulturübergreifend als unangenehm wahrgenommen [4]. Dies hat mit unserem angeborenen Vermeidungs- oder Annäherungsverhalten zu tun, welches bei Tieren noch ausgeprägter vorhanden ist als beim Menschen. Dieses Vermeidungsverhalten (Aversion) erfüllt eine Schutz- oder Warnfunktion [4, 10].

Der Geruch ist in der Tierwelt lebensnotwendig. Er dient neben den genannten Funktionen vor allem der Orientierung, Futtersuche, Revierabgrenzung, Fortpflanzung und Kommunikation [1, 14]. Beim Menschen sind diese Funktionen zwar rückläufig und die anderen Sinne erscheinen zum Überleben wichtiger, aber dennoch spielt der Geruch eine große Rolle im Leben. Erinnerungen und Verbindungen mit Emotionen sind immer noch von starker Bedeutung. Gerüche können sehr lange in der Erinnerung gespeichert werden, jedoch sind sie nicht einfach abrufbar [10]. Wenn der Geruch (und durch die enge Verknüpfung auch oftmals der Geschmack) jedoch wieder wahrgenommen wird, erinnern wir uns an längst vergangene Erlebnisse und Gefühle zurück. Dieses Phänomen beschreibt der französische Schriftsteller und Dichter Marcel Proust in seinem Roman „Auf der Suche nach der verlorenen Zeit“, als er sich durch den Geschmack von gebackenen Madeleines an seine Kindheit erinnert und dabei ein Glücksgefühl erlebt [37]. Das ist der sogenannte Proust-Effekt [38], welcher die Grundlage für den Duftmarketingbereich bildet.

## 2.3 Geruchsmischungen

Nur selten nimmt der Mensch ausschließlich einen einzelnen Geruchsstoff wahr, meistens kommt er mit Geruchsmischungen in Kontakt. Dabei können die einzelnen Geruchsstoffe vollkommen unterschiedlich miteinander wechselwirken, was die Geruchsvorhersage und sensorische Bewertung deutlich erschwert [1, 2, 4, 18].

Wenn unterschwellige Komponenten, die als Einzelsubstanzen keinen Geruchsreiz auslösen, gemischt werden, kann es vorkommen, dass sie sich addieren oder synergistisch verhalten und in der Mischung ein Geruch wahrnehmbar ist [18]. Recht häufig kommt es dazu, dass eine Komponente in der Geruchsmischung abgeschwächt wird [1, 18, 27]. Eine Unterdrückung ist beispielsweise durch Kreuzadaptation möglich. So verringert Benzaldehyd in der Mischung den Eindruck von Acetophenon [27]. Undecanal unterdrückt den Geruchseindruck von Maiglöckchen, für den das Molekül Bourgeonal verantwortlich ist [39]. Die Substanzen sind Antagonisten. In Geruchsmischungen können auch negativ und positiv empfundene Geruchsstoffe zusammenwirken, wobei in einem Zweifachgemisch oftmals die negativere die positivere unterdrückt [1]. Bei einem Intensitätsunterschied wirkt die als stärker empfundene Einzelsubstanz meist dominierend im Gemisch [1, 39].

In Geruchsmischungen kann es vorkommen, dass eine Substanz die anderen vorkommenden Substanzen maskiert. Es wird nur noch diese Substanz wahrgenommen und alle anderen Geruchseindrücke ausgelöscht [4].

## 2.4 Gerüche im Innenraum und mögliche Quellen

Beschwerden über eine schlechte Luftqualität stehen häufig in Verbindung mit Gerüchen, wobei diese nicht unbedingt etwas mit der Toxizität der einzelnen emittierten Substanzen zu tun haben müssen. Bei Gerüchen ist die Belästigung ein wesentlicher Aspekt [6, 40, 41].

Da VOCs die wichtigsten Bestandteile von Innenraumluftverunreinigungen sind [5], werden zur Ermittlung von Geruchsursachen oftmals VOC-Messungen durchgeführt. Bei entsprechender Konzentration sind viele VOCs auch geruchsrelevant [4].

Im Folgenden ist die mögliche Klassifizierung flüchtiger (VVOC, VOC) und semiflüchtiger (SVOC) Verbindungen nach dem Elutionsbereich auf einer nicht-polaren Kapillarsäule mit Tenax TA<sup>®</sup> als Adsorbens gezeigt. Als Referenzsubstanzen für den Elutionsbereich dienen n-Hexan (C<sub>6</sub>) und n-Hexadekan (C<sub>16</sub>).

**Tabelle 1:** Mögliche Einteilung flüchtiger und semiflüchtiger Verbindungen nach dem Elutionsbereich

Kategorie	Abkürzung	Elutionsbereich
Very Volatile Organic Compounds (leichtflüchtige organische Verbindungen)	VVOC	< n-Hexan (C <sub>6</sub> ) <sup>a</sup>
Volatile Organic Compounds (flüchtige organische Verbindungen)	VOC	n-Hexan bis n-Hexadecan (C <sub>6</sub> -C <sub>16</sub> ) <sup>b</sup>
Semivolatile Organic Compounds (schwerflüchtige organische Verbindungen)	SVOC	n-Hexadecan bis n-Docosan (>C <sub>16</sub> -C <sub>22</sub> ) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> nicht genau definiert, mögliche Auslegung aufgrund der VOC-Definition in der DIN ISO 16000-6 [42]; s. [43]

<sup>b</sup> Definition gemäß DIN ISO 16000-6 [42]

<sup>c</sup> Definition gemäß AgBB (Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten) [44]

Die Summe der Konzentrationen aller VOC Einzelstoffe, die zwischen und einschließlich n-Hexan und n-Hexadecan eluieren, ergibt den TVOC-Wert (Total Volatile Organic Compounds) [42, 45].

Wenn Geruchsursachen aufgeklärt werden sollen, können VOC-Messungen zum Teil sehr komplex und aufwendig werden. Peng, Lan und Wu [46] konnten in ihrer Studie den unangenehmen Geruch in einem Bürogebäude auf die Substanzen Nonanal und Decanal zurückführen, da diese Substanzen in der betroffenen Raumluft in höherer Konzentration als in dem Bereich ohne Geruchsbeschwerde vorlagen. Um die Hauptgeruchssubstanzen herauszufinden, wurden die VOC-Messungen wochentags und am Wochenende in verschiedenen Bereichen des Bürogebäudes durchgeführt. Die Reduzierung der hauptsächlich vorkommenden Substanzen muss jedoch nicht unbedingt eine Reduzierung des Geruches zufolge haben [7]. So können auch nur geringe Konzentrationen an geruchsaktiven Substanzen für den Geruch verantwortlich sein. Zudem ist das Zusammenwirken von Gerüchen schwer vorhersagbar (s. Abschnitt 2.3 und 2.8.4) [2].

Einige wichtige Quellen von geruchsrelevanten VOCs in Innenräumen sind in Tabelle 2 dargestellt. Freigesetzte Substanzen sind beispielhaft genannt. Es ist zwischen primären (P) und sekundären (S) Emissionen für die einzelnen Materialgruppen zu unterscheiden. Primäre Verbindungen sind im Produkt enthalten, Sekundärverbindungen werden erst gebildet (wie z. B. Oxidationsprodukte) [5, 47].

Zudem können auch vom Menschen selbst und durch seine Aktivitäten (kurzfristige Freisetzung) VOCs emittiert werden. Hierbei sind beispielsweise Amine und Fettsäuren (aus dem Schweiß) sowie Benzol (Rauchen) oder Limonen (Verwendung von Kosmetika und Reinigungsmitteln) von Bedeutung [4, 48].

**Tabelle 2:** Emittierte Geruchssubstanzen in Innenräumen und ihre Quellen nach [5, 7, 47]

<b>Substanzgruppe/ Beispielsubstanz</b>	<b>P/S<sup>a</sup></b>	<b>Verwendung/Quelle</b>	<b>Materialgruppe</b>
<b>gesättigte Aldehyde</b>			
Hexanal, Octanal, Nonanal	S	Zersetzungsprodukt aus ungesättigten Fettsäuren (z. B. Öl-, Linolen- und/oder Linolsäure), Spaltung von Triglyceriden (Kiefernholz)	Holz/Holzwerkstoffe, Fußbodenbeläge (z. B. Linoleum-, Teppichböden), Klebstoffe
Furfural	S	Zersetzungsprodukt der Hemicellulosen	Holz/Holzwerkstoffe
<b>ungesättigte Aldehyde</b>			
trans-2-Octenal, trans-2-Nonenal	S	Zersetzungsprodukte aus ungesättigten Fettsäuren (z. B. Öl-, Linolen-, und/oder Linolsäure)	Holz/Holzwerkstoffe, Klebstoffe, Lösemittelbasierte Lacksysteme, Fußbodenbeläge (z. B. Teppichböden)
<b>Alkohole</b>			
2-Ethyl-1-Hexanol	S	Hydrolyse von DEHP	Bodenbeläge, Klebstoffe
<b>Carbonsäuren</b>			
Essigsäure	S	Esterhydrolyse	Lösemittelbasierte Lacksysteme
Essigsäure, Hexansäure	S	Zersetzungsprodukt der Hemicellulosen und/oder Lignin	Holz/Holzwerkstoffe
<b>(Di-) Carbonsäureester</b>			
Vinylacetat	P	Monomer	Fußbodenbeläge [48]
n-Butylacetat, 2-Ethylhexylacetat	P	Lösemittel	Lösemittelbasierte Lacksysteme
<b>Cycloalkane und -alkene</b>			
Cyclohexan	P	Lösungsmittel	Fußbodenbeläge [48], Lösemittelbasierte Lacksysteme
4-Phenyl- cyclohexen (4-PCH)	S	Reaktionsprodukt aus cis-Butadien und Styrol (Materialien aus Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR))	Dichtmassen und Klebstoffe, Fußbodenbeläge (z. B. Teppichböden)
4-Vinyl-cyclohexen (4-VCH)	S	Reaktionsprodukt aus cis-Butadien und trans-Butadien (Materialien aus Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR))	Fußbodenbeläge (z. B. Teppichböden)

**Fortsetzung von Tabelle 2:** Emittierte Geruchssubstanzen in Innenräumen und ihre Quellen nach [5, 7, 47]

<b>Substanzgruppe/ Beispielsubstanz</b>	<b>P/S<sup>a</sup></b>	<b>Verwendung/Quelle</b>	<b>Materialgruppe</b>
<b>Glykolether</b>			
Butylglykol	P	Hilfslösemittel	Wasserbasierte Lacksysteme
<b>Aromatische Kohlenwasserstoffe</b>			
Ethylbenzol, Toluol, Xylol-Isomere	P	Lösemittel	Lösemittel/Wasserbasierte Lacksysteme, Dichtmassen, Klebstoffe
Styrol	P	Monomer	Fußbodenbeläge (z. B. Teppichböden)
<b>Ketone</b>			
1-Hepten-3-on, 1-Octen-3-on	S	Zersetzungsprodukt der (Hemi-)Cellulosen und Fettsäuren [49]	Holz/Holzwerkstoffe, Fußbodenbeläge (z. B. Linoleumböden)
<b>Terpene</b>			
3-Caren, $\alpha$ -Pinen, $\beta$ -Pinen, Limonen	P	Lösemittel, Naturstoffe im Holz	Dichtmassen, Klebstoffe, Holz/ Holzwerkstoffe
<b>Schwefelverbindungen</b>			
Schwefelkohlenstoff	S	Zersetzungsprodukt von Elastomeren und Additiven	Fußbodenbeläge (z. B. aus Gummi)
<b>Stickstoff/Schwefel-Verbindung</b>			
Benzothiazol	S	Zersetzungsprodukt von Elastomeren [50]	Fußbodenbeläge (z. B. aus Gummi)

<sup>a</sup> Unterscheidung zwischen primären (P) und sekundären (S) Emissionen

Bei lösemittelbasierten Produkten können zudem diverse enthaltende Alkohole und Aldehyde emittiert werden [5]. Neben Aldehyden, Carbonsäuren und Terpenen werden bei Holzprodukten auch deren Oxidationsprodukte freigesetzt, welche ebenfalls zu Reizreaktionen führen können [4].

Zusätzlich können im Innenraum Raumlufverbesserer oder andere beduftete Produkte wie Dekoartikel eine entscheidende Quelle geruchsaktiver VOCs sein.

## 2.5 Duftstoffe

Die Verwendung von Duftstoffen zum Überdecken von unangenehmen Gerüchen ist schon sehr alt, so wurden Duftstoffe beispielsweise schon im alten Ägypten zum Maskieren des Geruches von Toten verwendet [27]. Heutzutage werden verschiedene „Raumlufverbesserer“ eingesetzt, um Gerüche, die im Innenraum auftreten können, zu überdecken oder aber um eine



gewünschte Atmosphäre zu schaffen. Düfte sollen dazu dienen, dass sich der Nutzer wohlfühlt. Besonders beliebt sind Düfte mit Citrus- oder Orangenduft, da sie ein Gefühl von Frische vermitteln. Ein Problem in Innenräumen ist, dass gerade dieser Eindruck das Lüftungsverhalten so beeinflusst, dass ggf. zu wenig gelüftet wird [51, 52].

Der Markt der Duftstoffe ist mit über 3000 verschiedenen gelisteten Substanzen [52, 53] sehr groß und befindet sich im stetigen Wachstum. Die Tendenz geht dahin, immer neue Duftstoffe zu synthetisieren oder andere Duftstoffe zu ersetzen [1, 4]. Zudem finden mittlerweile nicht nur die „klassischen Bedufter“ Anwendung. Zur Erhöhung der Attraktivität werden auch viele Konsumgüter mit einem Duft versehen.

Grundsätzlich unterliegen Duftstoffe in der EU der Chemikalienverordnung REACH [54]. Häufig werden sie aber in sehr geringer Konzentration und recht großer Vielfalt eingesetzt. Da die Beduftung von Produkten zunimmt und so die Menschen automatisch und teilweise unfreiwillig immer mehr in Kontakt mit Duftstoffen kommen, wird daher ein verantwortungsvoller Umgang mit diesen Produkten empfohlen [51].

Duftstoffe haben eine gewisse psychoaktive Wirksamkeit und können teils die Lebensqualität verbessern. Lavendel wird beispielsweise als Schlaf- und Beruhigungsmittel eingesetzt, da die Hauptsubstanzen Linalool und Linalylacetat eine stresslösende und angstreduzierende Wirkung haben. Der Geruch von Schokolade kann sich auf das Belohnungszentrum auswirken. Vanilleartige Gerüche verursachen beim Menschen in gewisser Konzentration ein Wohlfühlgefühl und können Erinnerungen an die Kindheit hervorrufen, da Vanillin schon in der Muttermilch vorkommt [1, 4, 10].

Allerdings können Düfte sich nicht nur positiv auf den Menschen auswirken. Einige Menschen reagieren in Abhängigkeit von Expositionsdauer und Konzentration allergisch auf Duftstoffe, wobei sie selten auf nur eine Substanz reagieren. Empfindungen können sehr unspezifisch Unwohlsein, Kopfschmerzen, Atembeschwerden, Schleimhautreizungen oder ein Gefühl von „zu viel“ sein und dadurch Stressreaktionen auslösen [4, 51]. Manche entwickeln Kontaktallergien, so dass zusätzlich Hautreaktionen auftreten können. MCS oder Asthma können weitere Folgen sein, wobei oftmals bei den Substanzen nicht geklärt ist, wie weit sie sich auf den Respirationstrakt auswirken können [55]. Das Umweltbundesamt (UBA) warnt daher vor der zusätzlichen Gesundheitsgefährdung von Duftstoffen bei atemwegsvorgeschädigten Menschen wie beispielsweise Kinder mit Asthma [51].

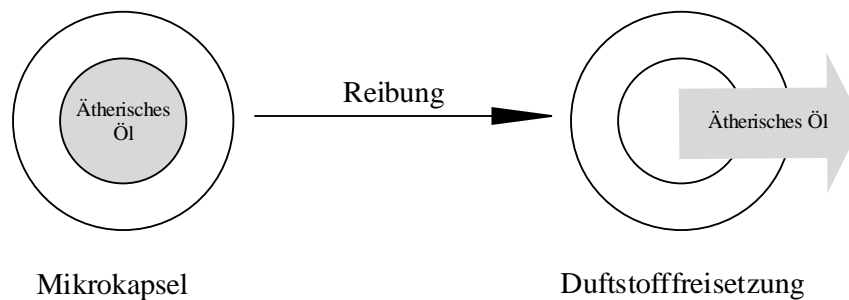
Mitunter sind Reizreaktionen wie die Schleimhautreizungen auf bestimmte Verbindungen auch gewollt, wenn an die Behandlung von Erkältungen oder anderen Krankheiten gedacht wird. 1,8-Cineol wirkt beispielsweise durchblutungsfördernd [4].

In der Literatur finden sich vergleichsweise wenige Studien, die sich mit den Emissionen bedufteter Konsumgüter beschäftigen, obwohl sich der Markt der Duftstoffe immer weiter entwickelt. Durch die große Produktvielfalt wird eine statistische Bewertung allerdings auch immer schwieriger. Steinemann et al. [8] konnten in ihrer Studie von 25 bedufteten Konsumgütern 133 verschiedene VOCs nachweisen und auf die große Substanzvielfalt aufmerksam machen. Im Mittel konnten 17 VOCs pro Produkt gefunden werden, wobei nicht zwischen geruchsaktiven und –inaktiven Substanzen unterschieden wurde.

Auch bei typischen Raumbeduftern wie Duftkerzen gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit Kerzen-Emissionen oder deren Auswirkungen auf die Gesundheit beschäftigen, zumal auch kein standardisiertes Prüfprotokoll für die Testung zur Verfügung steht [24]. Derudi et al. [56] konzentrierten sich in ihrer Studie vor allem auf partikelgebundene polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Xylole (BTEX-Aromaten). Petry et al. [24] untersuchten emittierte VOCs, gehen aber auf das Substanzspektrum bzw. die Anzahl emittierter Duftstoffe nicht weiter ein.

## **2.6 Mikroverkapselung von Duftstoffen**

Produkte, die sich ebenfalls auf dem Vormarsch befinden, sind beduftete Printprodukte [13]. Zumeist werden die Duftstoffe mikroverkapselt, bis ein Pulver zahlreicher Teilchen mit einer jeweiligen Größe von 5-10  $\mu\text{m}$  entsteht [14]. Diese werden nach dem Drucken als Duftlack aufgebracht, so dass ganze Flächen überdruckt werden können und kein spezieller Drucker benötigt wird. Die Mikroverkapselung an sich wird vor allem im Pharmabereich genutzt, hat aber auch eine große Bandbreite an Anwendungsmöglichkeiten für Duftstoffe und so genannte 'Scratch' n Sniff oder Rub-and-Smell Produkte, wie beispielsweise Post- und Grußkarten, Briefmarken, Kalender, Wandbilder oder Werbeflächen für Kosmetika [13, 57]. Durch eine spezielle Handhabung (z. B. reiben oder kratzen an der Oberfläche) können die Duftmoleküle durch Aufbrechen der Mikrokapseln freigesetzt werden [12, 14]. Es brechen dabei immer nur einige Kapseln auf, so dass die Langlebigkeit des Produktes bzw. des Duftes gegeben ist.



**Abbildung 3:** Darstellung der Duftstofffreisetzung bei Reibung der Mikrokapseln [57]

Die Möglichkeiten dieser Papierveredelungstechnik wirken hinsichtlich ihrer Geruchsrichtungen unendlich groß und fast jeder Duft erscheint mittlerweile möglich. Bei dieser Art von Produkten gibt es auch noch keine Beschränkungen, was den Einsatz von Geruchssubstanzen betrifft. Häufig werden ätherische oder beduftete Öle verkapselt [57]. Durch die Duftlacke ist es möglich, die drei Sinne Sehen (Bild), Fühlen (Papier/Fläche) und Riechen (Duftstofffreisetzung) anzusprechen. Der Konsument hat somit einen längeren Kontakt zu dem Medium als ohne die Beduftung. Gerade im Zeitalter des digitalen Wandels bilden die bedufteten Printprodukte ein großes Potential. Dabei soll noch einmal betont werden, dass der Hautkontakt und das direkte Riechen bzw. Schnüffeln an dem Produkt gewollt sind.

## 2.7 Deklarationspflicht von bedufteten Produkten

Für beduftete Produkte gibt es bisher keine eindeutige Deklarationspflicht, obwohl sich die Zahl allergischer Erkrankungen erhöht und die Aufklärung der Bevölkerung über Inhaltsstoffe eine immer größere Bedeutung bekommt [4]. Seit 2005 müssen in kosmetischen Produkten die vom wissenschaftlichen Beratungskomitee der Europäischen Union (Scientific Committee on Cosmetic and Non-Food Products Intended for Consumers, SCCNFP) als Kontaktallergene eingestuft Duftstoffe ab einem gewissen prozentualen Anteil im Produkt deklariert werden [17]. Es sind 24 Verbindungen und zwei natürliche Moosextrakte (Eichenmoos und Baummoos) von Bedeutung. Nach der Kosmetikrichtlinie ist bei „Rinse-off-Produkten“ wie Duschgelen oder Shampoos eine Deklaration notwendig, wenn die Duftstoffe über 0,01 % betragen, bei „Leave-on-Produkten“ wie Cremes liegt die Konzentration bei 0,001 % [17].

In einer Stellungnahme des wissenschaftlichen Ausschuss "Verbrauchersicherheit" (Scientific Committee on Consumer Safety, SCCS) zu Duftstoffallergenen in Kosmetika aus dem Jahr 2012 wird sogar die Deklaration von insgesamt 127 Substanzen (29 natürlich Extrakte, 98 Einzelsubstanzen inklusive der 26 schon zu deklarierenden) empfohlen, wovon 54 Einzelsubstanzen etablierte Kontaktallergene sind [58].

Tabelle 3 zeigt die 26 EU-regulierten Kontaktallergene mit ihrem Hautreizungspotential [55] (Strukturformeln s. Anhang, Tabelle A 1).

**Tabelle 3:** Liste der 26 Duftstoffe mit allergenem Potenzial

<b>Substanz</b>	<b>CAS-Nr.</b>	<b>Hautreizungspotential [55]</b>
$\alpha$ -Amylzimtaldehyd	122-40-7	sehr schwach
$\alpha$ -Amyl-Zimtalkohol	101-85-9	schwach
$\alpha$ -Hexylzimtaldehyd	101-86-0	moderat
Anisalkohol	105-13-5	schwach
Baummoos-Extrakt	90028-67-4	moderat
Benzylalkohol	100-51-6	schwach
Benzylbenzoat	120-51-4	sehr schwach
Benzylsalicylat	118-58-1	schwach
Benzyl-Zimtamat	103-41-3	schwach
Citral	5392-40-5	schwach
Citronellol	1117-61-9	sehr schwach
Cumarin	91-64-5	schwach
Eichenmoosextrakt	90028-68-5	moderat
Eugenol	97-53-0	schwach
Farnesol	4602-84-0	schwach
Geraniol	106-24-1	schwach
Hydroxycitronellal	107-75-5	schwach
Isoeugenol	97-54-1	stark
Isomethyl- $\alpha$ -Ionon	127-51-5	schwach
Lilial	80-54-6	schwach
Limonen	5989-27-5	schwach
Linalool	78-70-6	sehr schwach
Lyrall	31906-04-4	schwach
Methyl-2-octynoat	111-12-6	stark
Zimtaldehyd	104-55-2	moderat
Zimtalkohol	104-54-1	schwach

Auch in der Spielzeugverordnung [16] ist der Einsatz von bestimmten Substanzen geregelt, wobei 55 Substanzen komplett verboten sind. Bei 11 allergenen Duftstoffen im Spielzeug oder in Spielzeugteilen muss die Verbindung bei einer Konzentration von mehr als 100 mg je kg Spielzeugmaterial angegeben werden.

Es gibt Überlegungen, Einschränkungen bzw. die Deklarationspflicht auch auf andere beduf-tete Produkte zu erweitern, bei denen ein Hautkontakt möglich ist. So hat das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) im November 2013 eine Stellungnahme herausgegeben, die eine ähnliche Einschränkung bei der Verwendung von Allergenen in Duftkerzen empfiehlt wie bei

Kosmetika oder Spielzeugen [15]. Der Europäische Kerzen-Verband hat diese Stellungnahme diskutiert [59]. Gesundheitliche Auswirkungen der allergenen Geruchsstoffe und ihrer Oxidationsprodukte auf den Respirationstrakt werden derzeit ebenfalls untersucht [60-63].

## **2.8 Bewertung von Geruchsstoffen**

Störende Gerüche in Innenräumen können einerseits zu Folge haben, dass sie mit Duftstoffen überdeckt werden (s. Abschnitt 2.5) und die Raumnutzer zu wenig lüften. Andererseits können Gerüche aber zu zusätzlichem (und/oder längerem) Lüften des Innenraumes führen, um die Luftqualität zu verbessern. Als Konsequenz kann der Energieverbrauch zum Heizen oder Kühlen des Raumes steigen. Für den Bau energieeffizienterer Gebäude ist es also wichtig, emissions- aber auch möglichst geruchsarme Materialien zu verwenden. So wird eine Bewertung von emittierten Geruchsstoffen immer bedeutender [64].

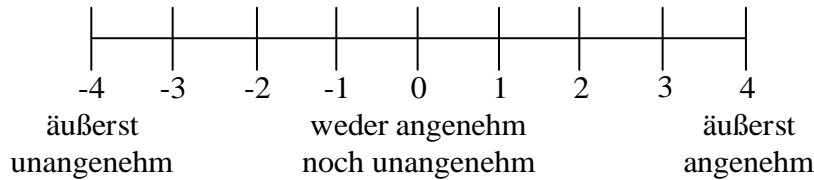
Die Bewertung von Gerüchen befindet sich besonders in Bezug auf die Intensität noch in der Grundlagenforschung. Bei so genannten „künstlichen“ Nasen wird schnell die Grenze der Geräteempfindlichkeiten erreicht, auch wenn diese immer weiter verbessert werden, während mit der menschlichen Nase längst ein Geruch wahrgenommen wurde. Außerdem ist die Geruchsvorhersage in Multikomponentengemischen schwierig, obwohl gerade im Bereich der Multigassensoren stark geforscht wird [4].

Neue Tendenzen mit hohem Potential gehen dahin, die humanen Rezeptorcodes aufzuklären und die natürlichen Geruchsrezeptoren zu synthetisieren (Biomimetik) [65]. Jedoch auch im Bereich der „künstlichen“ Nase mit Biosensoren ist noch viel Forschungsarbeit notwendig. Daher ist es immer noch unerlässlich, Geruchsprüfungen mit der Nase durchzuführen, da sie gerade bei der Bewertung eines komplexen Geruchsmusters deutlich empfindlicher reagiert. Es sollen im Folgenden wichtige Aspekte bei der Geruchsbewertung betrachtet werden:

- Hedonik (Empfindungsqualität)
- Akzeptanz
- Geruchscharakter
- Geruchsschwellen und Intensität (Geruchsstärke)
- Empfundene Luftqualität (Olf- oder Fanger-Methode)

### 2.8.1 Hedonik (Empfindungsqualität)

In Abbildung 4 ist die zweidimensionale Bewertungsskala der Hedonik gemäß ISO 16000-28 dargestellt [19].



**Abbildung 4:** Zweidimensionale Hedonikskala

Die Hedonik beschreibt die Lästigkeit des Geruches, das heißt, wie angenehm oder unangenehm ein Geruch empfunden wird. Diese hängt von der stofflichen Zusammensetzung, aber auch besonders von persönlichen Erfahrungen, der Kultur oder von der Umgebung ab [4, 35].

Es beeinflussen auch andere Sinnesreize wie Hören oder Sehen das Geruchsempfinden. Musik, Geräusche oder Farben können sich auf die Hedonik auswirken, was als Crossmodale Interaktion bezeichnet wird [1, 66-68]. Dabei wird der Zusammenhang mit der Intensität und Geruchsqualität ebenfalls erforscht [66]. Das Empfinden von bestimmten Substanzen kann sich auch im Laufe des Jahres ändern, dies wurde z. B. von Seo et al. anhand zimtartiger Gerüche untersucht [69].

### 2.8.2 Akzeptanz

Mit der Akzeptanz soll bewertet werden, inwiefern der Geruch bzw. die Luft akzeptiert werden würde, wenn man ihr mehrere Stunden täglich ausgesetzt wäre. Diese Messgröße ist sehr subjektiv, daher wird eine große Anzahl (ungeschulter) Probanden notwendig. Es gibt die Möglichkeit einer Ja/Nein-Abfrage oder eine differenziertere Bewertung auf einer zweiseitigen Skala in mehreren Stufen (von „klar akzeptabel“ mit +1 bis „klar unakzeptabel“ mit -1) [4, 19]. Die Prozentzahl Unzufriedener (PD) aus dieser Entscheidung berechnet sich wie folgt:

$$PD = \frac{\text{Anzahl der unzufriedenen Personen}}{\text{Anzahl aller befragten Personen}} * 100 \quad (1)$$

Ziel der Duftindustrie ist es, zumeist einen angenehmen Duft zu kreieren und die enge Verknüpfung mit Emotionen und anderen Assoziationen zu nutzen. Ob die Düfte dann akzeptiert

werden und gefallen oder abgelehnt werden, hängt besonders von den persönlichen Assoziationen ab wie beispielsweise die Verknüpfung von Eugenol mit dem Besuch beim Zahnarzt [35]. Daher sollte die Akzeptanz- oder Hedonikbewertung oftmals anders als bei anderen unbedufteten Produkten ausfallen und mehr zwischen empfundenen Duft oder Gestank polarisieren.

### **2.8.3 Geruchscharakter**

Der Charakter (oder die Qualität) des Geruches ist für die Identifizierung von Geruchssubstanzen von entscheidender Bedeutung, da durch die Art des beschriebenen Geruches eine Unterscheidung möglich ist [2]. So können auch Fehlinterpretationen vermindert oder verringert werden. Der Geruchscharakter ist als Beschreibung der Geruchsart nach eigenem Empfinden von der Konzentration der Substanzen abhängig, wobei zumeist Verdünnungen eine Verschiebung in Richtung angenehmerer Gerüche bewirken [14, 18]. Als Beispiele sind Hexanal (in niedriger Konzentration: grasig, heuartig; in hoher Konzentration: fettig, unangenehm),  $\beta$ -Ionon (veilchen- bis zedernartig) und Cumarin (waldmeisterartig bis krautig, süßlich) zu nennen [14, 70].

### **2.8.4 Geruchsschwellen und Intensität (Geruchsstärke)**

Damit ein Geruchsreiz ausgelöst wird, müssen die Geruchssubstanzen in einer gewissen Konzentration in der Luft vorliegen. Einige Substanzen können dabei schon in der Nähe von Geruchsschwellen für den Menschen belästigend sein. Bei Geruchsschwellen wird zwischen Wahrnehmungs- (50 % der Personen können einen Geruch gerade wahrnehmen) und Erkennungsschwelle (Beschreibung des Geruchs ist möglich) unterschieden [4].

Wahrnehmungsschwellen können in verschiedenen Medien wie Wasser oder Luft für einzelne Substanzen angegeben werden. Für die Bestimmung in Luft werden üblicherweise Olfaktometer verwendet [27]. Hierbei werden den Probanden verschiedene Verdünnungsstufen einer Substanz angeboten. Die Erkennungsschwelle liegt meist um den Faktor 2-10 höher als die Wahrnehmungsschwelle [4]. Neben der Abhängigkeit von der Temperatur (Dampfdruckbeeinflussung) und weiteren Versuchsbedingungen (z. B. vom umgebenden Medium) können die Schwellen individuell variieren, wobei auch schon Einflüsse wie die Tagesformabhängigkeit oder die Körperposition relevant sein können [14, 25, 71]. Vor allem, wenn das Probandenkollektiv sehr klein ist, können die Werte deutlich voneinander abweichen. Daher ist in der DIN EN 13725 (s. auch Abschnitt 2.9.2) beispielsweise ein Kollektiv von mindes-

tens vier Prüfer für die Bestimmung von Geruchsschwellen festgelegt [72]. Außerdem muss die persönliche Geruchsschwelle der Prüfer von Referenzgeruchstoffen (Butanol) in einem definierten Bereich liegen.

In nachfolgender Tabelle sind einige Geruchsschwellenwerte in Luft für geruchsrelevante Substanzen aufgeführt. Einige Literaturwerte unterscheiden sich hierbei deutlich (z. B. Aceton, Nonanal und Octanal).

**Tabelle 4:** Geruchsschwellenwerte einiger Substanzen (in Luft)

CAS-Nr.	Substanz	Geruchseindruck	Geruchsschwelle in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
67-64-1	Aceton	lösungsmittelartig	voraussichtlich zwischen 2000 und 35000 <sup>a</sup>
108-88-3	Toluol	charakteristisch	5900 <sup>b</sup>
100-42-5	Styrol	plastikartig	631 <sup>b</sup>
108-95-2	Phenol	antiseptisch	430 <sup>b</sup>
78-70-6	Linalool	floral	347 <sup>b</sup>
75-15-0	Schwefelkohlenstoff	faul, schwefelartig	302 <sup>b</sup>
5989-27-5	Limonen	citrusartig, orange	135 <sup>b</sup>
97-53-0	Eugenol	nelkenartig	72.4 <sup>b</sup>
66-25-1	n-Hexanal	grün, grasig	58 <sup>b</sup> ; 67 <sup>c</sup>
111-71-7	n-Heptanal	grün, seifig	23 <sup>b</sup>
109-52-4	Pentansäure	schweißig, beißend	20.4 <sup>b</sup>
3391-86-4	1-Octen-3-ol	pilzig	16.2 <sup>b</sup>
124-19-6	n-Nonanal	citrusartig, seifig	13 <sup>b</sup> ; 100 <sup>c</sup>
3658-80-8	Dimethyltrisulfid	kohlartig	8.7 <sup>b</sup>
5989-27-5	n-Octanal	zitronig, seifig	6 <sup>d</sup> ; 85 <sup>c</sup>
75-18-3	Dimethylsulfid	kohlartig	5.9 <sup>b</sup>
18829-56-6	trans-2-Nonenal	fettig, grün	0.1 <sup>d</sup>
7452-79-1	Ethyl-2-methylbutyrat	fruchtig	0.06 <sup>d</sup>
4312-99-6	1-Octen-3-on	pilzig	0.03 <sup>d</sup>
85213-22-5	2-Acetyl-1-pyrrolin	popcornartig	0.02 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Zusammenstellung nach Salthammer et al. [73]

<sup>b</sup> nach Devos et al. [74]

<sup>c</sup> nach Cometto-Muñiz und Abraham [75]

<sup>d</sup> nach Rychlik, Schieberle und Grosch [76]

Die Intensität beschreibt die Empfindungsstärke oberhalb der Geruchsschwelle (überschwellig) und ist somit die quantitative Beschreibung des Geruchs. Der Mensch kann eigentlich nur eine geringe Anzahl von Intensitäts-Abstufungen unterscheiden, die aber durch „Schnüffeln“ erhöht werden kann [4].

Wie auch die anderen Sinneswahrnehmungen folgt die Geruchswahrnehmung dem Weber-Fechner Gesetz, welches besagt, dass die empfundene Wahrnehmung (Intensität) proportional



zum Logarithmus der objektiven messbaren Stärke (Konzentration der Geruchssubstanzen) ist [4, 23, 77].

$$I = K \log\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (2)$$

K ist dabei eine Konstante, C die Konzentration,  $C_0$  die Konzentration an der Geruchsschwelle und I die Intensität.

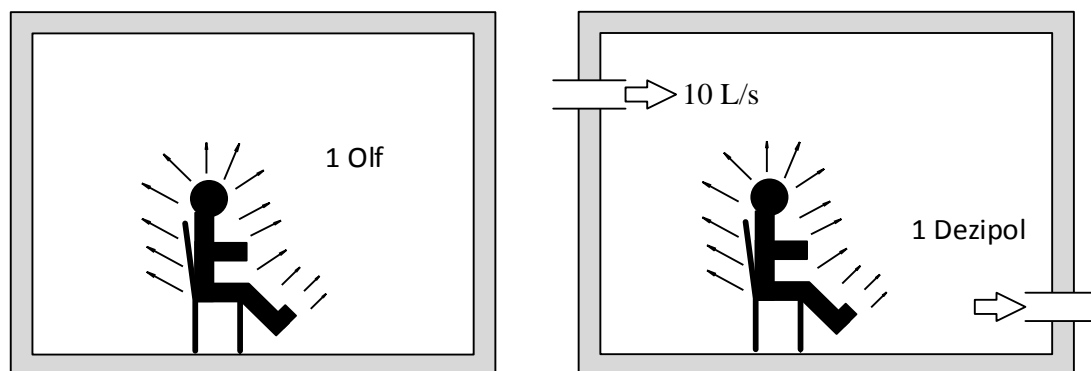
Eine Erweiterung dieses Gesetzes, stellt die Stevenssche Potenzfunktion dar [4, 78]. Die Konzentration einer Verbindung müsste sich deutlich erhöhen (um etwa 7-12 %), um eine Steigerung der empfundenen subjektiven Intensität wahrnehmen zu können [4]. Die Potenzfunktion ist in folgender Gleichung (mit n als Exponent) gezeigt:

$$I = K (C - C_0)^n \quad (3)$$

Die Bewertung der Intensität nur anhand der Konzentration der Verbindungen ist schwierig. So muss die Intensität bei Erhöhung der Konzentration zweier Substanzen mit gleicher Geruchsschwelle nicht gleichermaßen ansteigen. Eine Substanz, die beispielsweise in einer Geruchsmischung in höherer Konzentration vorliegt, muss nicht unbedingt den stärksten Geruchsreiz auslösen [1].

### 2.8.5 Empfundene Luftqualität (Olf- oder Fanger-Methode)

Ole Fanger führte 1988 die Bewertung der empfundenen Luftqualität anhand von „Olf“ und „Dezipol“ ein [79]. Abbildung 5 stellt die beiden Einheiten dar.



**Abbildung 5:** Darstellung von "Olf" und "Dezipol" nach Fanger [25]

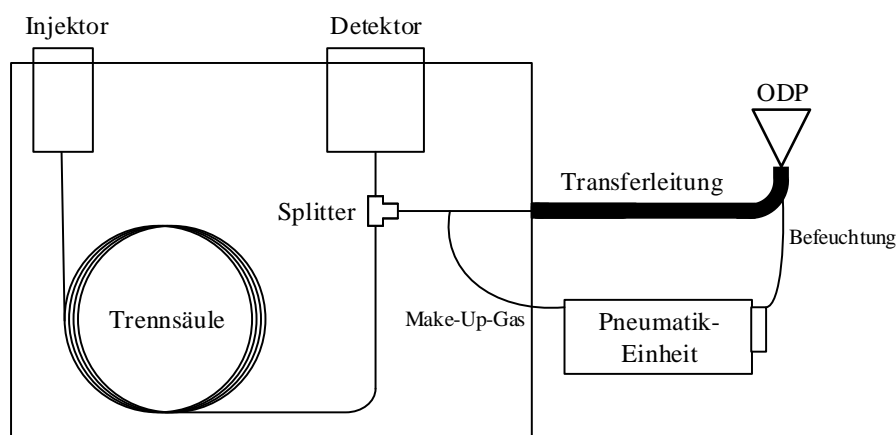
Mit der Maßeinheit Olf wird die auftretende Verunreinigungslast angegeben. Bei der Verunreinigungslast wird von einem gesunden Erwachsenen (Standardperson) mit 0,7-maligem

Duschen pro Tag; 1,8 m<sup>2</sup> Hautoberfläche in sitzender Tätigkeit ausgegangen. Sie beträgt ein Olf. Andere Luftverunreinigungsquellen wie beispielsweise Einrichtungsgegenstände werden als Verunreinigungslast einer entsprechenden Anzahl von Standardpersonen in Olf ausgedrückt. Zur Beurteilung der empfundenen Luftqualität dient die Maßeinheit Dezipol. Wenn die Verunreinigungslast im Raum ein Olf beträgt und dem Raum 10 Liter frische Luft pro Sekunde zugeführt werden, ist die Geruchswahrnehmung bzw. der Immissionswert ein Dezipol. Auf den Luftvolumenstrom bezogen ist ein Dezipol also ein Olf pro 10 L/s (ein Pol: Olf pro L/s) [14, 79].

## 2.9 Ausgewählte Methoden der sensorischen Prüfung

### 2.9.1 Bewertung mittels GC-O

Die GC-O ist eine Analysenmethode mit einem konventionellen Detektor wie dem Flammenionisationsdetektor (FID) oder dem massenselektiven Detektor (MSD) und einem sogenannten „sniffing port“ oder „olfactory detector port“ (ODP). An diesem Port, dessen Ausgang aus einem Glas- oder Kunststofftrichter besteht, wird mit der Nase als selektiver und empfindlicher Detektor die Probe von einer oder mehreren oftmals erfahrenen und trainierten Testperson(en) zumeist mehrfach olfaktorisch beurteilt und entschieden, bei welcher Komponente ein Geruchsempfinden hervorgerufen wird. Durch den natürlichen Sensor „Nase“ können geruchsaktive Substanzen erkannt werden, bei denen andere Analysenmethoden aufgrund ihrer Nachweisempfindlichkeit an Grenzen stoßen. Die Testperson muss durch konzentriertes „Abriechnen“ während des GC-Laufes entscheiden, bei welcher Komponente ein Geruchsempfinden hervorgerufen wird und welchen Geruchscharakter die Substanz hat [2, 18, 80]. In Abbildung 6 ist das GC-O-System schematisch dargestellt.



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung eines GC-O-Systems nach Plutowska [81]

Nach der gaschromatographischen Trennung wird das Eluat mit einem Splitter in zwei Teilströme geteilt. Eine Portion wird am Ausgang der Transferleitung mit der Nase am ODP verrochen, die andere Portion über das Detektorsystem detektiert. Dadurch ist eine nahezu parallele Detektion zur gaschromatographischen Analyse möglich [2, 18, 82].

Die Befeuchtung soll ein Austrocknen der Nasenschleimhäute verhindern. Hierbei können befeuchtete Luft (Feuchtigkeit: 50-60 %) oder befeuchteter Stickstoff vor dem Trichter zugegeben werden. Stickstoff wird außerdem als Make-up Gas zudosiert, um zu gewährleisten, dass die Signale des FIDs und ODPs möglichst zeitlich übereinstimmen. Die Temperatur der Transferline muss so eingestellt sein, dass die Substanzen, die mit dem Gasstrom zum Trichter gelangen, nicht kondensieren können (maximal bis 350°C). Eine beheizbare Mischkammer (maximal bis 250°C), wie sie bei diesem ODP verwendet wurde, verhindert dies ebenfalls. Am Ausgang des Trichters werden die Substanzen bei Umgebungstemperatur wahrgenommen [82].

Außerdem ist es möglich, eine Spracherkennungssoftware während der GC-Analyse zu verwenden [18]. Die Sprache wird dabei in Text umgesetzt und die Peaks des Chromatogramms automatisch beschriftet, so dass der Prüfer nicht von der Geruchsdetektion abgelenkt wird. Die Bestimmung der Geruchsqualität der detektierten Substanzen kann durch einfache subjektive Beschreibungen des Geruchs erfolgen und die Intensität bewertet werden.

Für die Intensitätsbewertung der einzelnen Substanzen mittels GC-O haben sich drei Prinzipien durchgesetzt: Detektionshäufigkeit (Detection Frequency), Verdünnungstechniken (dilution to threshold) und direkte Intensitätsmethoden (direct intensity) [18]. Welche der Intensitätsbewertungsmethoden gewählt wird, kommt dabei auf die Anwendung bzw. das Ziel der Messungen an. Bei jeder Methode ergeben sich gewisse Vor- und Nachteile. Aufgrund des Zeit- und des damit verbundenen Kostenaufwandes kann die Untersuchung von Produkten häufig nur mit einer geringeren Anzahl an Personen und Wiederholungen zur Bewertung durchgeführt werden. Bei der Verwendung trainierter Probanden sollte Wert auf das kontinuierliche Training und die Erfahrungssteigerung der Prüfer bei einer GC-O Analyse und Intensitätsbewertung gelegt werden. Auch Delahunty et al. [18] empfehlen trainierte und erfahrene Bewerter für die GC-O zu nehmen.

Eine Übersicht über die Intensitätsbewertungsmethoden wird in Tabelle 5 gegeben.

**Tabelle 5:** Übersicht über die einzelnen Intensitätsmessmethoden nach Delahunty [18]

	<b>Verdünnungs- techniken</b>	<b>Detektions- häufigkeit</b>	<b>Direkte Intensität</b>
Signalerkennung	Binär (0/1) <sup>a</sup> Dauer des Geruchseindrucks <sup>b</sup>	Binär (0/1) <sup>a</sup> Dauer des Geruchseindrucks <sup>b</sup>	Kontinuierlich (Intensitätsskala)
Einheit der Geruchsmessung <sup>c</sup>	FD-Faktor (Höhe) CHARM-Wert (Fläche)	Frequenz (Höhe) Frequenz × Dauer (Fläche)	Maximale Intensität (Höhe), Intensität × Dauer (Fläche)
Anzahl der Bewerter	1-3	6-12	3-10
Verdünnung je Probe	10-12	1	1
Wiederholung je Probe	1	1-2	1-4
Analysen je Probe	10-36	6-24	6-30
Statistische Analyse	Nein	Ja	Ja

<sup>a</sup> (0/1; Geruch vorhanden/nicht vorhanden)<sup>b</sup> die Dauer der Geruchswahrnehmung wird in manchen Methoden mitbewertet<sup>c</sup> unterschiedlich: Fläche, Peakhöhe oder Intensitätsstärke von Bedeutung

### Detektionshäufigkeit:

Hierbei stellt die Anzahl der Probanden, die einen Geruch detektieren, das Maß für die Intensität dar. Zudem wird die Länge der Geruchsempfindung bewertet [83]. Für die Methode werden gewöhnlich 6-12 Leute benötigt, diese müssen nicht trainiert sein [80]. Bei der Methode werden so genannte Nasal Impact Frequency (NIF) oder Surface of Nasal Impact Frequency (SNIF) Werte bestimmt [18, 81]. Der NIF Wert ist eins, wenn jede Person aus dem Panel den Geruch wahrgenommen hat und Null, wenn niemand ein Geruchsempfinden hat. Die Fläche der Peaks bzw. die Dauer des Geruchsempfindens werden über die SNIF Werte angegeben. Der Vorteil dieser Methode ist die Einfachheit, Wiederholbarkeit und dass kein aufwendiges Training der Probanden benötigt wird. Schwierig wird es, wenn alle Probanden einen Geruch wahrnehmen können, da keine weitere Differenzierung möglich ist. Es kann so ein „End-of Scale“ Effekt auftreten [2, 18, 80].

### Verdünnungstechniken

Diese Methode basiert auf der schrittweisen Verdünnung der Probe. Jede Verdünnungsstufe wird in einem GC-O Lauf verrochen, so dass sich einige Substanzen bis zur Geruchsschwelle absenken lassen. Die höchste Verdünnungsstufe gibt den FD-Faktor (Flavour Dilution) an. Die Substanzen mit den größten FD-Faktoren sollen den Geruch dann am meisten prägen bzw. am intensivsten wahrnehmbar sein.

Zwei Forschungsgruppen entwickelten die Aromaextraktverdünnungsanalyse (AEVA) [84] und die CHARM-Analyse (Combined Hedonic And Response Measurement) [85], wobei bei letzterer Methode neben dem FD-Faktor auch noch die Dauer des Geruches mit gekennzeichnet wird.

In der Studie von Van Ruth und O'Connor [80] wird auf die Schwierigkeit bei Headspace-Analysen mit dieser Methode hingewiesen. Obwohl mit einem Panel von 8-10 Leuten gearbeitet wurde, traten deutliche Unterschiede bei den Einzelpersonen auf. Auch andere Studien kritisierten diese Methodik, die durch die vielen Verdünnungsstufen auch noch sehr zeitaufwendig ist [18]. Außerdem verhalten sich nicht alle geruchsaktiven Verbindungen ähnlich, was bedeutet, dass mit einer Erhöhung der Konzentration nicht unbedingt von allen Substanzen die Intensität ansteigen muss [81]. Dennoch sollte beachtet werden, dass bei dieser Methode nur eine geringe Anzahl von Personen eingesetzt wird und die Wahrnehmungsunterschiede der Einzelsubstanzen ebenfalls untersucht werden können.

#### Direkte Intensitätsmethoden

Bei dieser Methode wird die Intensität des Geruchseindrucks direkt anhand einer Skala beurteilt. Die Bewertungsergebnisse werden üblicherweise als Mittelwert zusammengefasst und als ein Signal gewertet. Für repräsentative Ergebnisse ist ein oftmals aufwendiges Training notwendig, da sonst Intensitäten schlecht unterschieden werden können. Der Vorteil der Methode ist aber, dass die Intensitäten kontinuierlich mitbewertet werden und die Unterscheidung zwischen einzelnen Komponenten möglich ist. Diese Methode liefert zudem Ergebnisse, die gut mit der Detektionshäufigkeit korrelieren [18]. Außerdem können die Intensitäten mit den Konzentrationen der Einzelsubstanzen verglichen werden.

Mit der „posterior intensity method“ wird die Intensität direkt nach dem „Abriechen“ der Probe beurteilt und die intensivsten empfundenen Substanzen abgeschätzt [18, 80].

Eine zeitabhängige Messmethode zur Intensitätsbestimmung ist die Finger-Span-Methode [86] oder OSME-Methode (Osme, griechisches Wort für „Geruch“) [87]. Mittels eines per Hand zu bedienenden Signalgebers wird die Intensität während der Analyse von 0 bis 15 (0 = nicht wahrnehmbar bis 15 = extrem) angegeben und der Geruchscharakter beschrieben. Dadurch wird ein Geruchschromatogramm (Osmogramm) erzeugt.

## 2.9.2 Bewertung der Intensität nach VDI 3882 und DIN EN 13725

Mit der Methode nach DIN EN 13725 kann durch Anwendung der dynamischen Olfaktometrie mit einem Panel von mindestens vier Personen die Geruchsschwelle einer Geruchsprobe ermittelt werden, die als Bewertungsmaßstab für die Geruchsstärke dient. Dafür wird die Probe mit geruchsneutraler Luft verdünnt, bis die Wahrnehmungsschwelle erreicht ist. Die Geruchsschwelle entspricht  $1 \text{ GE/m}^3$ , wobei von einer Verteilung in  $1 \text{ m}^3$  Neutralluft ausgegangen wird. GE ist die Europäische Geruchseinheit. Die Geruchsstoffkonzentration wird durch Bestimmung des Verdünnungsfaktors als Vielfaches der Wahrnehmungsschwelle in  $\text{GE/m}^3$  angegeben [4, 72].

Als Prüfstandard des Verbandes der Automobilindustrie (VDA) wird die Methode VDA 270 eingesetzt. Untrainierte Personen bewerten dabei die Proben, Teile aus Fahrzeuginnenräumen, in 1 L-Glasbehältern mit der Intensitäts-Skala aus der DIN EN 13725 (von nicht wahrnehmbar bis sehr stark) [4, 88].

Bei der Geruchsbewertung in Anlehnung an VDI 3882 beurteilt eine möglichst hohe Anzahl an Probanden von Produkten in überschwelliger Konzentration in der Prüfkammer die Intensität, Hedonik und den Geruchscharakter direkt an der Kammeröffnung. Die Probanden müssen nicht trainiert sein. Die Intensität und Hedonik werden anhand einer Skala bewertet [89, 90]. Ein Vorteil der Bewertungsmethode der Intensität gemäß VDI 3882 mit einer Intensitäts-Skala ist, dass sie nur ein paar Minuten dauert. Wenn nur eine Einschätzung benötigt wird, wie stark die Intensität und die Hedonik von mehreren Personen wahrgenommen werden, ist die Methode ausreichend. Detaillierter ist die Bewertung mit trainierten Personen mittels eines Vergleichsmaßstabes mit verschiedenen definierten Aceton-Luftgemischen. Außerdem kann die Probandenanzahl durch den Einsatz eines trainierten Panels verkleinert werden.

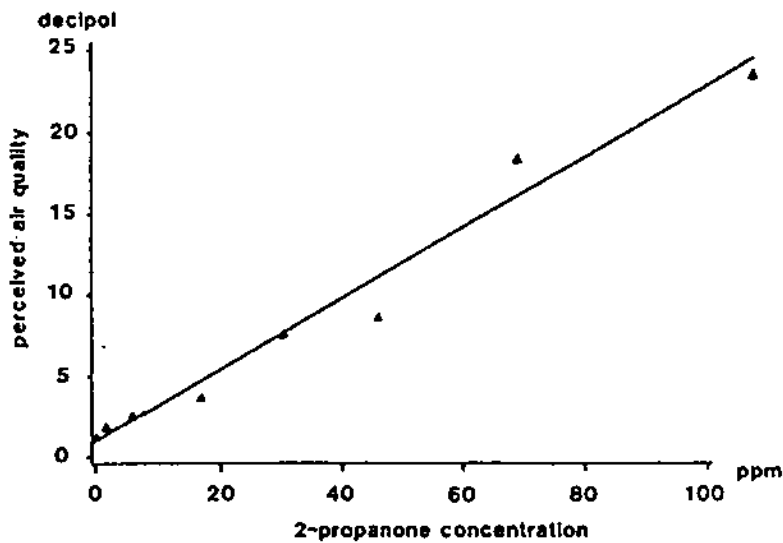
## 2.9.3 Bewertung mit Vergleichsmaßstab gemäß ISO 16000-28/ VDI 4302 Blatt 1

Bisher gab es kein genormtes einheitliches Verfahren, um Gerüche in ihrer Gesamtheit zu bewerten. Zur Vereinheitlichung der Prüfmethoden wurden die DIN ISO 16000-28 (2012) und die VDI-Richtlinie 4302 Blatt 1 und 2 (2015) verabschiedet [19, 91, 92]. So ist eine Geruchsbewertung für Bauprodukte im Rahmen des AgBB-Bewertungsschemas (Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten) mittels der empfundenen Intensität mit einem Vergleichsmaßstab gemäß ISO 16000-28 vorgeschlagen. Diese Methode findet im Labelingbereich „Blauer Engel“ bereits als (optionale) Prüfung Anwendung (z. B. in der

RAL-UZ 38 und RAL-UZ 176) [93, 94]. Geruchsprüfungen waren bereits seit der Einführung des AgBB-Schemas geplant [64].

Die Anwendbarkeit der Methode gemäß ISO 16000-28 wird derzeit untersucht und Verbesserungsmöglichkeiten erarbeitet. Es wurden u. a. zwei Ringversuche zur Einführung der Geruchsmessungen nach der Norm durchgeführt [95]. Innerhalb des Projektes „Evaluierung der Methode ISO 16000-28 zur sensorischen Bewertung von Bauprodukten für Innenraumanwendungen unter Praxisbedingungen“ [96] am Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) sollte die Methodik der empfundenen Intensität untersucht und diskutiert werden. Dafür sollte die empfundene Intensität verschiedener Bauprodukte mittels eines Vergleichsmaßstabes für Aceton-Luftmischungen bestimmt werden [19, 91]. Die Methode ist ein Messverfahren, um die Intensität einer Probe in einer Prüfkammer anzugeben. Parallel wurden außerdem Routine-Emissionsmessungen durchgeführt. Zusätzlich sollten Bewertungen der Hedonik und der Geruchsqualität erfolgen.

Für die Bewertung der empfundenen Intensität mittels Vergleichsmaßstab werden trainierte Probanden verwendet. Das Verfahren der Probandenschulung geht dabei auf Bluysen als Weiterentwicklung des Verfahrens nach Fanger (s. auch Abschnitt 2.8.5) zurück [79, 97]. Bluysen und Fanger [98] verwendeten Aceton als Referenzsubstanz für das Paneltraining und konnten vereinfachend einen linearen Zusammenhang zwischen Acetonkonzentration der Luft und empfundener Luftqualität feststellen (s. dafür Abbildung 7). Erstmals wurde die empfundene Luftqualität von verschiedenen Materialien und Produkten mit einem trainierten Panel anhand unterschiedlicher Acetonkonzentrationen in Dezipol (Meilensteine) bewertet [23, 98]. Allerdings sind dabei besonders der Anfangsbereich (höhere Bewertung der Luftqualität) und der Endbereich (niedrigere Bewertung der Luftqualität) aufgrund der linearen Skalierung über den gesamten Bereich kritisch zu betrachten. So wird nach dem Weber-Fechner Gesetz (logarithmische Funktion) im höheren Konzentrationsbereich die Unterscheidung der Intensitäten immer schwieriger. Salthammer et al. konnten in Praxistests ebenfalls feststellen, dass niedrigere Intensitätsstufen häufig zu hoch empfunden und höhere Intensitätsstufen zu niedrig bewertet werden [73].



**Abbildung 7:** Zusammenhang von Acetonkonzentration und empfundener Luftqualität (mit freundlicher Genehmigung von Prof. Philomena Bluysen) [97]

Bei dem Verfahren nach ISO 16000-28 wird die empfundene Intensität  $\Pi$  der Probe mittels der so genannten  $\Pi$ -Skala (Einheit in  $\pi$ = perceived intensity) mit verschiedenen Aceton-Luftgemischen in linearer Abstufung verglichen.  $\Pi = 0 \pi$  entspricht der Geruchsschwelle (Wahrnehmungsschwelle) von Aceton, also  $1 \text{ GE/m}^3$ , die nach ISO 16000-28 bei  $20 \text{ mg/m}^3$  (ungefähr 2 Decipol) liegt [19, 23].

Gemäß DIN ISO 16000-28 bzw. VDI 4302 Blatt 1 besteht das Probandenpanel aus mindestens acht Personen, das Probandentraining umfasst fünf Tage [19, 91]. Am Tag der Messung von Realproben bewerten die Probanden zunächst zur Leistungsprüfung zwei für sie unbekannte Acetonkonzentrationen. Bei Eignung werden die Proben entweder direkt oder indirekt beurteilt. Für die indirekte Methode werden die Luftproben in geruchsneutrale Beutel gefüllt und mithilfe eines Probendarbietungsgeräts den Testpersonen angeboten (Volumenstrom mind.  $0,6 \text{ L/s}$ ), wenn der benötigte Volumenstrom von  $0,6\text{--}1 \text{ L/s}$  in der Kammer nicht erreicht werden kann. Bei der direkten Bewertung beurteilen die Prüfpersonen den Geruch direkt mit einem Trichter an der Kammer. Die Testpersonen vergleichen dann mit dem Aceton-Vergleichsmaßstab die empfundene Intensität des Materials. Die hedonische Wirkung wird im Anschluss vom Panel mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  bewertet. Bei einem untrainierten Panel sind mindestens 15 Personen notwendig. Damit die Intensitäts- und Hedonikbewertungen einander nicht beeinflussen sollten beide Bewertungen separat erfolgen [19, 91].

Nach der Bewertung der Probe wird das arithmetische Mittel der Probandenantworten berechnet. Der Mittelwert aus Antworten berechnet sich wie folgt:



$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4)$$

Dabei ist  $n$  die Probandenzahl,  $x_i$  die Bewertung eines Prüfers  $i$ .

Die Standardabweichung  $s$  ist gegeben durch:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (5)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6)$$

Die Genauigkeit der Bewertung wird durch den 90 %-igen Vertrauensbereich (Konfidenzintervall) mit den Grenzen  $d$  ausgedrückt. Der Vertrauensbereich darf nach ISO 16000-28 maximal  $\pm 2$  pi betragen.

$$d = \frac{s}{\sqrt{n}} \cdot t_{(1-\alpha/2); n-1} \quad (7)$$

$t_{(1-\alpha/2); n-1}$  ist dabei das  $(1-\alpha/2)$ - Perzentil der t-Verteilung,  $n$  die Probandenanzahl, und  $\alpha$  die Irrtumswahrscheinlichkeit.

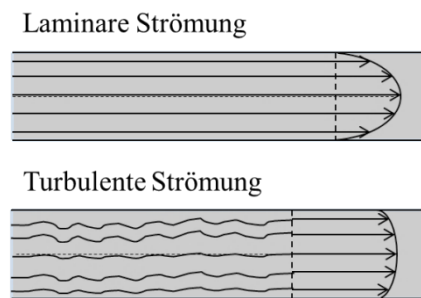
Ein Vorschlag der Grenzwerte für den Blauen Engel ist in dem UBA-Forschungsbericht Texte 35/2011 [64] beschrieben. Für die empfundene Intensität liegt er bei 7 pi (5 pi + 2 pi als Sicherheit) und für die Hedonik bei -1 (0  $\pm$  0,8 gerundet auf -1). Es wird von einer Zumutbarkeit von 70 % ausgegangen, da es sich bei dem Blauen Engel um eine Auszeichnung handelt, direkt an der Emissionsprüfkammer gerochen wird und nicht die Bauprodukte im Raum selbst bewertet werden. Für das AgBB-Schema wird eine 50%-ige Zumutbarkeit vorgeschlagen, was eine Intensität von 9 pi ( $\pm 2$  pi) und eine Hedonik von -1,2  $\pm$  0,8 bedeutet [64].

Derzeit gibt es verschiedene in ihrer Bauart unterschiedliche Vergleichsmaßstäbe (1-Trichter bis mehrtrichtrige Varianten mit und ohne befeuchtetem und temperaturreguliertem Aceton-Luftstrom) [95]. Probleme bei der Überprüfung der Vergleichsmaßstäbe treten vor allem bei den Volumenströmen im Trichter auf [95]. Im Trichterquerschnitt unterscheiden sich die Konzentrationen am Wandbereich von denen in der Mitte des Trichters.

## 2.10 Relevante Grundlagen zur Strömungsmechanik

Zur Berechnung der Strömungen durch den Trichter und bei der Konzeptionierung des Vergleichsmaßstabes wurden die Strömungsverhältnisse betrachtet.

Generell kann zwischen zwei Strömungsarten im Rohr unterschieden werden, der laminaren und turbulenten Strömung [99].



**Abbildung 8:** Strömungsarten im Rohr [99]

Der laminare Strömungszustand ist geordnet, die Strömung fließt in parallelen Schichten. Die Geschwindigkeit ist in der Mitte des Rohres am größten und nimmt zum Rand parabelförmig bis Null ab. Bei der turbulenten Strömung hingegen vermischen sich die einzelnen Fluidschichten, das Strömungsfeld fluktuiert örtlich und zeitlich. Die Strömungsgeschwindigkeiten sind in Wandrichtung höher, am Rand fällt die Geschwindigkeit dann steil auf Null ab. Die turbulente Strömung im Rohr kommt dabei sehr häufig vor [99, 100].

Um die Strömungsart charakterisieren zu können, ist die Reynoldszahl  $Re$  eine wichtige Kennzahl [99]. Sie kann für Rohrströmungen wie folgt berechnet werden:

$$Re = \frac{\bar{v} d_i}{\nu} \quad (8)$$

$\bar{v}$  ist dabei die mittlere Strömungsgeschwindigkeit,  $d_i$  der Innendurchmesser des Rohres und  $\nu$  die kinematische Viskosität des Fluids. Dies ist die auf die Dichte  $\rho$  bezogene Viskosität  $\eta$ .

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (9)$$

Der Übergang von der laminaren zur turbulenten Rohrströmung (glattes gerades Rohr) erfolgt etwa bei einer Reynoldszahl von etwa 2300 [99].

Zur Betrachtung der Strömungsverhältnisse im Trichter wurden numerische Verfahren (Computational Fluid Dynamics, CFD) angewandt. Die numerische Strömungsmechanik nutzt geeignete mathematische Näherungsverfahren, um Strömungen mit vertretbarem

Aufwand und ausreichender Genauigkeit zu simulieren. Die Herausforderung ist nach der Geometrieerzeugung die Bildung eines genügend detaillierten Rechenetzes. Dabei müssen außerdem sinnvolle Randbedingungen auf das zu berechnende Strömungsfeld definiert werden [100, 101].

Für die anschauliche bildliche Auswertung in Bezug auf die Turbulenz können zwei Größen betrachtet werden: die Wirbelviskosität (englisch: eddy viscosity) und die turbulente kinetische Energie (TKE). Die TKE ist ein Maß für den Turbulenzgrad. Ist die TKE hoch, wird auch die Turbulenz hoch sein. Der Turbulenzgrad ist die TKE bezogen auf das Quadrat der mittleren Geschwindigkeit. Durch die Wirbelviskosität oder turbulente Viskosität wird die Erhöhung der Viskosität durch Turbulenz beschrieben. Die Wirbelviskosität ist das Maß für den Turbulenzgrad in Abhängigkeit von der Scherung, also der Änderung des mittleren Geschwindigkeitsfeldes. Bei einer größeren turbulenten Viskosität entsteht mehr Turbulenz. Sie ist eine strömungszustandsabhängige Variable (örtlich und zeitlich) [100].

### **3. Material und Methoden**

#### **3.1 Probenahme und Adsorbentien**

Verschiedene geruchlich auffällige Konsumgüter (beduftet und unbeduftet) und Bauprodukte (s. dazu Tabellen 6-9 und 11) wurden auf ihre Emissionen untersucht und sensorisch mittels GC-O bewertet. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den untersuchten Produkten zu gewährleisten, wurden für die Probensammlung gefüllte Thermodesorptionsröhrchen (Markes International GmbH) mit Tenax TA<sup>®</sup> (Sigma Aldrich) als Adsorbens verwendet. Tenax ist ein Polymer des 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxids und eignet sich zur Anreicherung von unpolaren bis mittelpolaren VOCs im Siedepunktbereich von ca. 60°C bis 310°C [5, 102, 103]. Es wurden Adsorptionsröhrchen aus Edelstahl benutzt, die mit feinkörnigem Tenax TA<sup>®</sup> 60/80 und grobkörnigen Tenax TA<sup>®</sup> 20/40 (Gesamtmasse: 300 mg) gefüllt waren. Bei einigen Proben aus Abschnitt 3.5.1 (angezündeten Kerzen) wurden außerdem Messungen mit Carbotrap 20/40 (Sigma Adrich) als Adsorbens (Gesamtmasse: 300 mg) durchgeführt, da Tenax durch reaktive Gase degradieren kann [103]. Für die GC-MS Messungen wurden die Adsorptionsröhrchen zusätzlich mit diversen internen Standards gespiked.

Nach Adsorption auf Tenax wurden die VOCs anschließend mittels TD-GC-MS analysiert. Parallel (bzw. direkt hintereinander) zu den Röhrchen für die chemische Analyse erfolgten Probenahmen für die sensorische Analyse mittels TD-GC-O-FID. Die detaillierte Probenahmestrategie für die ausgewählten Produkte wird in den Abschnitten 3.5-3.8 erläutert.

Die Geruchsanalysen nehmen Zeit in Anspruch und unter Umständen sind Wiederholungsmessungen der beprobten Röhrchen notwendig. Der Vorteil der mit Tenax gefüllten Thermodesorptionsröhrchen ist, dass die Lagerung mit guten Wiederfindungsraten bei vielen Substanzen sehr lange möglich ist [104].

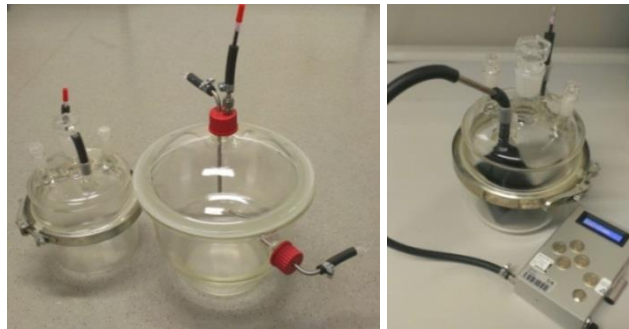
#### **3.2 Prüfkammern**

Zur Untersuchung der Emissionen aus Konsumgütern und Bauprodukten wurden die Produkte in verschiedene Prüfkammern eingebracht.

##### **3.2.1 Exsikkator**

Für einige zu untersuchende Produkte (s. Abschnitt 3.5- 3.8) wurde das statische System Exsikkator als einfaches Prüfsystem gewählt. Um die Produkte möglichst zerstörungsfrei testen zu können, standen 3 und 5 L Glasexsikkatoren zur Verfügung.

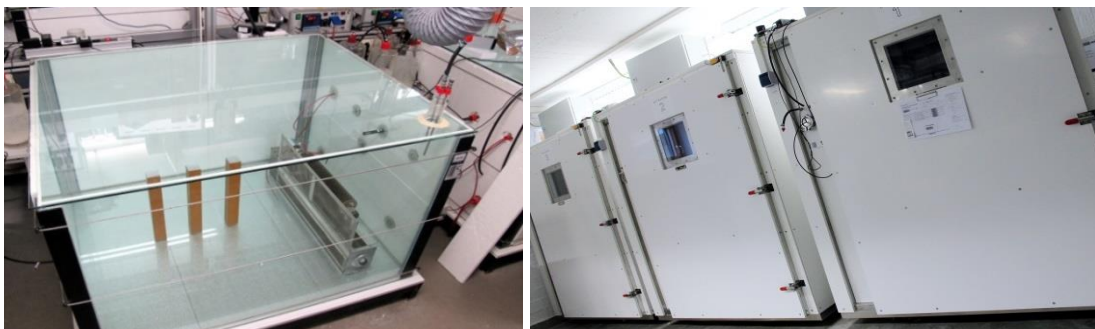
Die Exsikkatoren mit einem Aktivkohleröhrchen an einem Auslass für den Druckausgleich befanden sich in einem Klimaraum (23°C, ~ 45 % rel. Luftfeuchte).



**Abbildung 9:** Verwendete Exsikkatoren (links) und Probenahme (rechts)

### 3.2.2 Emissionsprüfkammern

In einer Emissionsprüfkammer werden unter realitätsnahen Bedingungen Innenräume simuliert. Die Prüfkammer besteht aus einem abgeschlossenen Behälter (Material: Glas oder polierter Edelstahl), einer Möglichkeit zur Luftzufuhr und Befeuchtung, einem Luftdurchmischungssystem sowie Überwach- und Regelsystemen [105].



**Abbildung 10:** Darstellung einer 1 m³-Glaskammer (links) und 3 m³-Edelstahlkammer (rechts)

Es herrschen dynamische Bedingungen (kontrollierter Luftaustausch) und über die Luftführung kann eine möglichst gleichmäßige Durchmischung erreicht werden. Die Untersuchungen in den Prüfkammern wurden gemäß DIN EN ISO 16000-9 durchgeführt [105].

Die Klimabedingungen waren konstant mit 23°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) und 50 % ( $\pm 5$  %), rel. Luftfeuchte. Die flächenspezifische Luftdurchflussrate (Verhältnis zwischen Luftwechselrate und der freien Oberfläche der Probe) war ebenfalls konstant. Die Luftwechselrate ist der Quotient aus zugeführtem Volumenstrom und Prüfkammervolumen. Die Beladung ist das Verhältnis der exponierten Gesamtoberfläche der Probe zum Prüfkammervolumen (s. Abschnitt 3.8.5 und 3.8.6) [105].

Die Probenahmen (s. Abschnitt 3.6.3, 3.8.5 und 3.8.6) an den Prüfkammern erfolgten am Probenahmeport, einem Auslassstutzen der Kammer. In der vorliegenden Arbeit wurden die Proben in 1 m<sup>3</sup>-Glaskammern und 3 m<sup>3</sup>-Edelstahlkammern eingebracht (s. Abbildung 10).

### 3.2.3 Mikrokammer

Zur Untersuchung der Emissionen von Produkten kann die Mikrokammer als Schnelltest verwendet werden. Vorteile der Methode sind die Schnelligkeit und dass  $\mu$ -CTE Emissionsdaten teilweise einen Anhaltspunkt für das Verhalten in der Emissionsprüfkammer geben können [106]. Ein Nachteil ist, dass das Probenmaterial klein sein muss oder nur zum Teil in die Kammer gebracht werden kann. Für die Mikrokammer wird keine Pumpe benötigt, da die Luft direkt durch die Tenax-Röhrchen geleitet wird. Die Temperatur ist regulierbar.

Das verwendete Instrument ( $\mu$ -CTE, Markes International) besteht aus sechs zylindrischen Edelstahl-Mikrokammern mit einem ungefähren Durchmesser von 45 mm (Volumen: 44 ml). Eine Emissionsuntersuchung kann gleichzeitig an allen sechs Kammern erfolgen. Die Probenahme und weitere Prüfparameter sind in Abschnitt 3.6.1 beschrieben.



**Abbildung 11:** Verwendetes Mikrokammersystem

### **3.3 Eignungsprüfung und Einarbeitung der Probanden**

#### **3.3.1 Panelzusammensetzung**

Die geruchsaktiven Substanzen wurden von Personen im Alter von 22-30 Jahren (einer männlichen und drei weiblichen Personen) nach Training und Einarbeitung mittels GC-O bewertet. Die Prüfer waren Nichtraucher. Die untersuchten Proben wurden in der Regel von zwei Personen verrochen, wobei eine Person alle Produkte zur steigenden Erfahrung durchgängig bewertete. Die zweite Prüfperson wechselte während des Zeitraumes der vorliegenden Arbeit, bewertete aber ebenfalls über einen Zeitraum von mehreren Monaten die Proben.

Der Probandenpool für die Intensitätsbewertung mittels Vergleichsmaßstab bestand aus insgesamt 32 Personen aus dem Institut. Davon waren 19 weiblich (im Alter von 22-54 Jahren) und 13 männlich (im Alter von 21-59 Jahren). Die Probenbewertungen nach ISO 16000-28 erfolgten mit mindestens 8 Probanden, die überwiegende Anzahl pro Bewertung lag zwischen 9 und 16 Probanden.

#### **3.3.2 Eignungsprüfung mittels Sniffing Sticks**

Zur Eignungsprüfung der Probanden für die GC-O bzw. den Vergleichsmaßstab wurde vorab der „Screening-12-test“ mit Sniffing Sticks (Sniffin' Sticks, Burghart Messtechnik GmbH) als Kurztest auf spezifische Anosmien durchgeführt. Sniffing Sticks sind Filzstifte, die anstatt mit Farbe mit einem synthetischen Duftstoff gefüllt sind. Diese sind nach Angaben des Herstellers gesundheitlich unbedenklich. Der Kurztest nimmt nur etwa 4-5 Minuten in Anspruch und gibt einen Anhaltspunkt über mögliche vorhandene Riechstörungen [107].

Bei dem Test wurden insgesamt 12 Gerüche mit jeweils vier Antwortmöglichkeiten dargeboten. Die Personen entschieden sich für die Geruchsqualität anhand der vorgegebenen Auswahlmöglichkeiten (forced-choice). Dabei führten die Prüfungsleiter den Probanden den Stift in etwa 2 cm Abstand für eine Zeit von 2-3 Sekunden mittig an die Nasenöffnung. Nach der Überprüfung (mindestens 30 Sekunden Wartezeit dazwischen) wurden die Stifte wieder durch Kappen verschlossen und in die zugehörige Halterung gesteckt. Altersabhängig durften die Probanden nur eine geringe Anzahl von Fehlern beim Ankreuzen machen [107]. Es waren ein bis maximal zwei Fehler (bei Unsicherheiten in der Entscheidung) erlaubt.

### 3.3.3 Auswahl und Training der Probanden

Die Eignungsprüfung bzw. das Training der Probanden für die Bewertung mit dem Vergleichsmaßstab erfolgte gemäß DIN ISO 16000-28 an fünf Tagen [19]. Außerdem wurde die Leistung der Probanden vor den Produktbewertungen überprüft (s. Abschnitt 3.8.4). Um Intensitätsstärken besser und möglichst unabhängig von der Hedonik einordnen zu können, sollten die Probanden für die GC-O ebenfalls am Vergleichsmaßstab trainiert sein.

Die Teilnahme an der Geruchsprüfung war freiwillig. Vor der olfaktorischen Prüfung wurden die Probanden sowohl für die GC-O als auch für die Intensitätsmessung am Vergleichsmaßstab angewiesen, 30-60 Minuten vor der Geruchsprüfung keine Nahrung und Getränke wie Kaffee oder Tee zu sich zu nehmen (Wasser war erlaubt). Außerdem sollten die Prüfer in dieser Zeit nicht rauchen, am Prüfungstag keine stark gewürzten Speisen verzehren oder Alkohol zu sich genommen haben. Zudem waren keine geruchsintensiven Kosmetika und Parfüms erlaubt. Bei möglichen Einschränkungen durch Erkältungen oder Allergien sollte dies dem Testleiter mitgeteilt werden bzw. die Geruchsbewertung vermieden werden. Wichtig waren Pausen zwischen den einzelnen Geruchsanalysen, da das konzentrierte Riechen eine sehr anstrengende Tätigkeit ist. Bei der GC-O-Messung war davon auszugehen, dass die Nase nach einem GC-Lauf von 30 Minuten zunächst erschöpft ist. Daher wurden 1-2 Prüfungen (maximal 3-4, aufgeteilt in vor- und nachmittags) pro Tag durchgeführt. Zudem sollten die Prüfer motiviert, ausgeruht und zuverlässig sein. Außerdem sollten sie sich konzentrieren können und nicht abgelenkt werden (z. B. durch eine zu laute Umgebung oder Nebengerüche). Die Prüfer wurden angewiesen, in einer aufrechten Position vor dem ODP und nicht zu nah am GC zu sitzen (Eigengeruchs des Gerätes) und sollten idealerweise durch die Nase ein- (Anpassung der Atmung durch Schnüffeln) und durch den Mund ausatmen.

Um mit der Geruchswahrnehmung am ODP vertraut zu werden, verrochen die Probanden der GC-O zunächst verschiedene Standardsubstanzen. Es wurden ausgewählte geruchsaktive Substanzen in Verdünnung auf das Adsorptionsröhrchen gegeben. Die einzelnen Geruchssubstanzen sollten von der Geruchsart her unterschiedlich sein und die Peaks im Chromatogramm sollten sich nicht überlagern. Zudem sollten die Substanzen einen eindeutigen Geruchseindruck hervorrufen, der nicht zu lange mit der Nase registriert werden kann. Hierbei wurde sich für 1-Octen-3-ol (Pilzgeruch), 4-Phenylcyclohexen (Teppichgeruch) und Cumarin (Heugeruch) entschieden (Verdünnung 1:100 der Standardlösung: 10 µL in einen 10 mL Kolben mit Methanol). Diese Substanzen wurden auch bei Unsicherheiten der Probanden, z. B. bei anklingender oder abklingender Erkältung, genutzt, um zu ermitteln, wie gut sie an



diesem Tag riechen konnten. Zusätzlich wurden den Probanden auch weitere Geruchssubstanzen angeboten, die üblicherweise in Innenraumluftproben vorkommen können (wie Essigsäure, Hexanal oder Limonen), um sie an die GC-O zu gewöhnen. Außerdem wurden Beispielproben verrochen und mit den Ergebnissen der erfahreneren Prüfpersonen verglichen. Die in Realproben identifizierten Substanzen wurden den Prüfern zum Vergleich der Geruchsqualitäten ebenfalls angeboten, so dass die Prüfer kontinuierlich und parallel zur Probenbewertung weitergeschult wurden.

### 3.4 Instrumentelles und Analytik

#### 3.4.1 TD-GC-MS

Die untersuchten Proben wurden in einen Exsikkator oder direkt in eine Emissionsprüfkammer eingebracht und Luftproben mit Tenax-Adsorptionsröhrchen gesammelt. Die VOCs wurden mit einem TD-GC-MS analysiert. Für den GC wurde ein Temperaturprogramm verwendet. Die gerätespezifischen Daten der VOC-Analyse sind im Folgenden aufgelistet.

##### TD-GC-MS

<b>Injektor</b>	Thermodesorber TD-100, Markes International oder ATD 400, Perkin Elmer (Thermodesorption: 3 min bei 300°C, Splitfluss: 10 mL/min)
<b>GC-System</b>	GC 7890A, Agilent Technologies
<b>Trägergas</b>	Helium (konstanter Druck: 18.855 psi, Säulenfluss: ~1.24 mL/min)
<b>Säule</b>	DB-5MS, Agilent Technologies (Säulenlänge: 60 m; Innendurchmesser: 0,25 mm; Filmdicke: 0,25 µm)
<b>Ofenprogramm</b>	32°C bis 34°C bei 0.2 °C/min; bis 150 °C mit 5°C/min; bis 300°C mit 20°C/min und für 6 min gehalten
<b>Detektor</b>	MS 5975C, EI Quadrupol, Agilent Technologies (Ionenquelle: 230 °C; Quadrupol: 150 °C; 70 eV; Full Scan: m/z 25-500; Scan-rate: 6,1 scans/min und 2,86 scans/min nach 10 Min; Transfer-Line: 280°C)

Die Daten wurden mit der GC-MS Chemstation (Agilent Technologies) ausgewertet. Die Identifikation der Substanzen erfolgte über die PBM-Suche (Probability Based Matching of Mass Spectra) nach dem McLafferty Algorithmus mit kommerziellen Bibliotheken (NIST08 und Wiley 9) und anschließender Plausibilitätskontrolle [108]. Außerdem wurde mit

Referenzspektren (Massenspektrenbibliothek des Fachbereiches) verglichen, wenn diese von den Substanzen erhältlich waren.

Die Quantifizierung (Substanzen  $\geq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) erfolgte durch einen Mitarbeiter des Fraunhofer Institutes WKI innerhalb der Routinemessungen. Wenn die Substanzen nicht zur Verfügung standen, wurde Toluol oder eine analytenähnliche Substanz für die Quantifizierung verwendet. Die Kalibrierung wurde mit internen und externen Standards (Sigma-Aldrich und Carl Roth GbmH) durchgeführt.

Da die Geruchssubstanzen in sehr geringen Konzentrationen vorkommen können, wurden die GC-MS Ergebnisse nach der sensorischen Analyse mittels GC-O noch einmal überprüft und geruchlich wahrgenommene Substanzen, wenn möglich, im Spurenbereich der GC-MS-Chromatogramme identifiziert. Wenn dies nicht möglich war, wurde die interne Geruchsdatenbank verwendet und die Substanz anhand ihres Geruchscharakters und Retentionsindex (RI) versucht, zu charakterisieren (s. Abschnitt 3.4.5). Bei Vermutung einer Substanz wurde die analytische Standardlösung kommerziell erworben, das Massenspektrum zum Vergleich aufgenommen und die Lösung mittels GC-O vermessen.

### 3.4.2 TD-GC-O-FID

Für die Auftrennung der einzelnen Substanzen und Unterscheidung zwischen geruchsaktiv und geruchsinaktiv wurde eine Methode entwickelt, um die Geruchsemissionen von Produkten mithilfe einer Thermodesorptionseinheit in Verbindung mit der GC-O-FID zu charakterisieren. Die Analyse erfolgte ebenfalls mit einem Temperaturprogramm, ähnlich dem der GC-MS, um die Retentionszeiten (RTs) bzw. RIs für die Identifikation der Substanzen vergleichen zu können. Die Geruchsanalyse lief nur knapp 30 Minuten um eine Ermüdung der Probanden zu vermeiden.



**Abbildung 12:** Verwendeter TD-GC-O-FID

TD-GC-O-FID

<b>Injektor</b>	Thermodesorber UNITY 2, Markes International (Thermodesorption: 3 min bei 300°C, Split-Fluss während der Desorption: 10 mL/min)
<b>GC-System</b>	GC 7890A, Agilent Technologies
<b>Trägergas</b>	Helium (konstanter Druck: 1 bar, Säulenfluss: ~1.38 mL/min)
<b>Säule</b>	HP-5MS, Agilent Technologies (Säulenlänge: 30 m; Innendurchmesser: 0,25 mm; Filmdicke: 0,25 µm)
<b>Ofenprogramm</b>	35°C für 2 min, bis zu 150°C mit 5°C/min; bis 280°C mit 30°C/min und für 1 min gehalten
<b>Detektor</b>	FID, Agilent Technologies und ODP 3 GERSTEL GmbH & Co. KG
<b>Splitverhältnis</b>	ODP : FID = 2 : 1
<b>ODP Transferline</b>	250°C
<b>Mischraumheizung</b>	205°C
<b>Makeup-Gas</b>	~55mL/min N <sub>2</sub> (befeuchtet)
<b>Befeuchterfluss</b>	9 mL/min N <sub>2</sub>

Es wurde die HP-5MS-Säule verwendet, um ein großes Substanzspektrum abdecken zu können. Zum Teil waren die breiteren Peaks der polarerer Substanzen für die Geruchswahrnehmung besser geeignet, da der Geruch erst durch den Probanden registriert werden musste. Sehr polare Substanzen wie Carbonsäuren konnten noch aufgrund ihrer Geruchsart (und Peakform) charakterisiert werden.

Bei der Thermodesorption wurde die Recollection-Möglichkeit genutzt, um Wiederholanalysen durchführen zu können. Etwa 90 % (eingestellt über das Splitverhältnis: 11:1) der Probe wurden wieder auf einem Adsorptionsröhrchen gesammelt und konnte erneut verrochen werden. Bei Proben mit nur geringem Geruchseindruck wurde der Split beim Thermodesorber verändert (Split flow erniedrigt), um die Empfindlichkeit zu erhöhen.

Die geruchsaktiven eluierenden Komponenten wurden mithilfe einer Spracherkennungssoftware (Dragon NaturalSpeaking 10.0) markiert und beschrieben. Wenn möglich, wurde der Geruchseindruck durch Beschreibungen der Geruchsqualität (und ggf. der Intensität) mitvermerkt. Vorteil des Sprachprogrammes ist, dass die Sprache in Text umgesetzt wird und die Peaks des Chromatogramms automatisch beschriftet werden, so dass der Prüfer nicht von der Geruchsdetektion abgelenkt wird. Bei den meisten Proben wurden die Geruchseindrücke zusätzlich in Stichworten notiert, da manchmal die Geruchsart und die Intensität nicht sofort

beschrieben werden konnten, aber ein paar Sekunden nach dem Riechen besser charakterisierbar waren. Für die Aufklärung der Geruchsursache verglichen die Probanden den Produktgeruch mit den wahrgenommenen Einzelsubstanzen.

Die Identifizierung erfolgte über externe Standards mit den RTs und berechneter RIs der Einzelsubstanzen sowie der Geruchseindruckszuordnung. Dabei wurde eine interne Geruchsdatenbank zur Hilfe genommen oder die einzelnen geruchsaktiven Verbindungen als Standardlösungen vermessen (s. Abschnitt 3.4.5). Ein ähnliches Verfahren ist bei Mayer und Breuer [20] beschrieben. Wenn keine Referenzsubstanz zur Verfügung stand und diese nicht kommerziell erworben werden konnte, wurden die RIs verschiedener Sammlungen (NIST, Pherobase) und der beschriebene Geruchscharakter bei der Identifikation zu Hilfe genommen. Die Bestimmung der RIs erfolgte durch zuvor injizierte n-Alkane ( $C_5$  bis  $C_{18}$ ). Die ODP-Chromatogramme wurden außerdem zur Charakterisierung der Substanzen mit den aufgenommenen Massenspektren der Proben verglichen.

Die Intensitätsbewertung der unbedufteten Produkte erfolgte, wenn relevant, in Anlehnung an die Methode der direkten Intensität [18] mit den Abstufungen: unsicher/sehr schwach (?), schwach (✓), deutlich (✓✓), stark (✓✓✓) und sehr stark (✓✓✓✓). Es bewerteten 1-2 an der GC-O trainierte Personen (bei einer Person mindestens wiederholend) die Proben. Die Intensitätsstufe wurde nach Plausibilitätskontrolle und Mittelwertbildung entschieden.

Die Tagesform spielt eine wichtige Rolle bei der Geruchsbewertung. Da einige Substanzen schwach oder ähnlich riechen, ist es zudem manchmal schwierig, sie im ersten Durchlauf wahrzunehmen. Außerdem kann es sein, dass es zu Ermüdungen oder Kreuzadaptationen kommt [1]. Aus den genannten Gründen wurden die Proben wiederholend verrochen. Bei der Vermutung von Kreuzadaptationen oder, wenn der Geruchseindruck länger wahrnehmbar war (z. B. bei Ethylvanillin), wurde bei dem Peak pausiert und die Substanz in den weiteren GC-Durchläufen nicht mitgerochen. Dieses Verfahren ist auch bei Sell [1] beschrieben.

### 3.4.3 Temperaturprogramm

Um ggf. eine bessere Trennung der Peaks im Anfangsbereich des GC-O Laufes erreichen zu können, wurde getestet, wie weit die Anfangstemperatur der Analyse gesenkt werden kann und wie lange die Wartezeit ist. Zusätzlich wurden Multistandards, die Alkane und geruchsaktive Verbindungen enthielten, zum Vergleich vermessen. Die Auswertung erfolgt, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben.

### **3.4.4 Wiederholungsmessungen**

Für die Untersuchung, wie oft die Wiederholbarkeit einer GC-O-Analyse über die Recollection-Möglichkeit gegeben ist, wurde für jeden Prüfer ein Tenax-Röhrchen mit je 1  $\mu\text{L}$  der 1:50-Verdünnung der Standardlösung (je 10  $\mu\text{L}$  mit Methanol auf 10 mL aufgefüllt) von 1-Octen-3-ol (Pilzgeruch), 4-Phenylcyclohexen (Teppichgeruch) und Dimethyltrisulfid (Kohlgeruch) verwendet. Die Proben wurden wiederholend von den Probanden verrochen bis mindestens eine Substanzen fast nicht mehr wahrnehmbar war.

### **3.4.5 Geruchsdatenbank**

Die Identifikation der geruchsaktiven Substanzen erfolgte bei der GC-O neben dem Vergleich mit den GC-MS Daten mit einer internen Datenbank. Es wurden knapp 350 geruchsaktive Verbindungen, hauptsächlich Duftstoffe und Verbindungen, die bei Emissionen im Innenraum oder von Bau- und Konsumgütern vorkommen können, über die GC-O als Einzelstoff- oder Mischstandards vermessen. Die analytischen Standards wurden von Sigma-Aldrich und der Carl Roth GmbH bezogen. Butyl-2-methylvalerat, 2-Methylbutylbutyrat, Pentyloisovalerat, Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetat wurden von der Grau Aromatics GmbH bereitgestellt. Für die Vermessung wurden 10  $\mu\text{L}$  bzw. etwa 10 mg des analytischen Standards in einen 10 mL Kolben gegeben und mit Methanol (Picograde®, Promochem, LGC Standards GmbH) aufgefüllt. Von der Standardlösung wurde dann 1  $\mu\text{L}$  auf das Tenax-Röhrchen gegeben und das Lösungsmittel in einer Apparatur 3 Minuten mit Stickstoff „abgeblasen“. Anschließend wurde das Adsorptionsröhrchen vermessen. Von den Substanzen wurden der RI nach Van den Dool and Kratz [109] und die Geruchsart bestimmt.

### **3.4.6 Retentionsindexberechnung**

Der RI einer Verbindung ist die Retentionszeit (RT) auf einer Trennsäule normalisiert zu den Retentionszeiten von angrenzenden unverzweigten n-Alkanen. Hierbei ist die Retentionszeit selbst beispielsweise abhängig vom Temperaturprogramm, der Säulenart, -durchmesser und -länge, Trägermaterial, Filmdicke, Druck und Trägergasgeschwindigkeit. Retentionsindices sind dahingegen unabhängiger von den genannten Parametern, so dass ein Vergleich mit Literaturwerten möglich ist. Die RIs der n-Alkane werden festgesetzt, indem die Anzahl der Kohlenstoffatome mit 100 multipliziert wird [109, 110].

Für die Bewertung wurde die RI-Berechnung nach Van den Dool und Kratz [109] angewandt, da ein Temperaturprogramm verwendet wurde.

$$RI = 100C_n + 100(t_S - t_{C_n}) / (t_{C_{n+1}} - t_{C_n}) \quad (10)$$

Dabei gibt  $C_n$  die Anzahl der C-Atome an,  $t_{C_n}$  die Retentionszeit des n-Alkans, das vor und  $t_{C_{n+1}}$  ein zweites n-Alkan, das nach der interessierenden Substanz mit der Retentionszeit  $t_S$  eluiert. Es wurde für die Berechnung des RIs am Tag der Standardvermessung ein Multistandard mit den Alkanen von  $C_5$ - $C_{18}$  hergestellt und 1  $\mu$ L auf das Tenax-Röhrchen gegeben. Nach „Abblasen“ des Lösungsmittels (Methanol) wurde das Adsorptionsröhrchen vermessen.

### 3.5 Sensorische Bewertung von bedufteten Produkten

Es wurden 51 beduftete Produkte in 3 L- Exsikkatoren untersucht, um die Geruchssubstanzen zu identifizieren. Es erfolgten Messungen im Exsikkator hintereinander für die GC-O und GC-MS (Probenahmevolumen: 2 L; Volumenstrom: 125 mL/min). Zuvor wurden von dem leeren gesäuberten Exsikkator Blindwerte gezogen. Die einzelnen Probenahmen und die Produktauswahl werden in den folgenden Abschnitten spezifiziert.

#### 3.5.1 Duftkerzen

Es wurden insgesamt 25 Kerzen (K) im Exsikkator gemessen, welche in Tabelle 6 gezeigt werden.

Für die statistische Auswertung wurden die Kerzen aus der gleichen Packung oder vom gleichen Hersteller mit identischer Duftart (K-9/10, K-11/12, K-13/14, K-15-17 und K-18/19) als eine Kerze bewertet. Daher wurden statistisch 19 Kerzen gezählt. Wenn Substanzen nur bei einer Kerze vorkamen, wurde davon ausgegangen, dass diese bei den anderen Kerzen ebenfalls vorhanden waren und nur in geringerer Konzentration emittiert wurden (z. B. aufgrund der inhomogenen Verteilung der Duftstoffe in den Kerzen).

**Tabelle 6:** Untersuchte Duftkerzen

Produkt	Behälter	Geruchsart	Kerzenart	Bemerkungen
K-1	Metallnapf	Apfel	Teelicht	
K-2	Metallnapf	Kokos/Anis	Teelicht	
K-3	Metallnapf	Rose	Teelicht	
K-4	Metallnapf	Orange	Teelicht	
K-5	Metallnapf	Mango/Mandarine	Teelicht	
K-6	Metallnapf	Karamell	Teelicht	
K-7	Metallnapf	Meeresbrise	Teelicht	
K-8	Metallnapf	Lavendel	Teelicht	
K-9	Metallnapf	Vanille	Teelicht	} gleiche Packung
K-10	Metallnapf	Vanille	Teelicht	
K-11	Metallnapf	Frucht Cocktail	Teelicht	} gleiche Packung (gelb und orange)
K-12	Metallnapf	Frucht Cocktail	Teelicht	
K-13	Metallnapf	Spekulatius	Teelicht	} gleiche Packung (gelb und braun)
K-14	Metallnapf	Spekulatius	Teelicht	
K-15	Metallnapf	Baumwolle	Teelicht	} gleiche Packung (weiß, hellblau, dunkelblau)
K-16	Metallnapf	Baumwolle	Teelicht	
K-17	Metallnapf	Baumwolle	Teelicht	
K-18	Metallnapf	Kirsche	Teelicht	} gleiche Packung (mittelrot und dunkelrot)
K-19	Metallnapf	Kirsche	Teelicht	
K-20	-	Piña Colada	Stumpenkerze	
K-21	Glas	Warmspice	Glaskerze	
K-22	Plastikfolie	Winterabend	Stumpenkerze	
K-23	Klebefolie	Orient	Stumpenkerze	
K-24	Klebefolie	Mandelblüte	Stumpenkerze	
K-25	Plastikfolie	Mango	Stumpenkerze	

Eine Kerze wurde aus der Verpackung genommen und in den 3 L- Exsikkator eingebracht. Nach einer Stunde Konditionierungszeit erfolgte die Probenahme mittels Tenax-Röhrchen für die GC-MS (mit internen Standards) und die GC-O. Die Luftproben wurden hintereinander mit 2 L Probenahmevolumen gezogen (GC-MS, anschließend für die GC-O).

Die Kerzen konnten aufgrund entstehender Verbrennungsprodukte nicht im Exsikkator angezündet werden. Wegen der NO<sub>x</sub>-Bildung hätten sie mit Carbortrap oder einem anderen Adsorbens gemessen werden müssen. Da mit Carbotrap als Adsorbens bei Terpenen und

Aldehyden, die für die Duftprodukte relevant sind, analytische Verluste auftreten können [103], wurde sich für Tenax als Adsorbens und gegen Messungen im Brennzustand entschieden. Außerdem sollte der Temperatur- und Feuchteanstieg im Exsikkator nicht zu hoch werden, da sich dies auf das Adsorbens auswirken kann [103].

Die Kerzen wurden daher außerhalb des Exsikkators angezündet, nach einer Brenndauer von etwa 10 Minuten gelöscht und dann wieder in den Exsikkator eingebracht. Probenahmen erfolgten während des Erkaltes (Warmwachs Zustand) und 1 Stunde nach der Beladung.

### 3.5.2 Duftdrucke

Es wurden 18 Printprodukte (17 Produkte statistisch bewertet) mit einer bedufteten Fläche untersucht.

**Tabelle 7:** Untersuchte Duftdrucke

Produkt	Produktart	Geruchsart	Bemerkungen
P-1	Kalenderblatt	Rose	P-1 bis P-11 ein Kalender
P-2	Kalenderblatt	Banane	
P-3	Kalenderblatt	Weintraube	
P-4	Kalenderblatt	Orange	
P-5	Kalenderblatt	Kamille	
P-6	Kalenderblatt	Waldmeister	
P-7	Kalenderblatt	Thymian	
P-8	Kalenderblatt	Ingwer	
P-9	Kalenderblatt	Kirschblüte	
P-10	Kalenderblatt	Magnolie	
P-11	Kalenderblatt	Himbeere	
P-12	Postkarte	Orange	gleicher Hersteller P-12 bis P-15
P-13	Postkarte	Zitrone	
P-14	Postkarte	Minze	} gleiche Packung
P-15	Postkarte	Minze	
P-16	Reibfläche	Apfel	Werbefläche
P-17	Weihnachtskarte	Nadelbaum	
P-18	Weihnachtskarte	zimtartig, würzig	



Die Proben wurden in den Exsikkator eingebracht. Probenahmen erfolgten für die GC-MS vor und nach der Aktivierung der Duftstofffreisetzung. Dafür wurde ein Stopfen des Exsikkators kurzzeitig geöffnet und die Druckfläche mittels eines Glasstabes gerieben. Etwa 0,5-1 Stunde nach erneutem Verschließen des Exsikkators erfolgte die Probenahme für die GC-MS und die GC-O. Für den Vergleich vor und nach der Reibung wurde vereinzelt auch eine Probenahme für die GC-O vor der Reibung durchgeführt.

Da es sich bei P-14 und P-15 um eine Postkarte der gleichen Packung handelte, wurde diese in der statistischen Auswertung als eine Probe gezählt. Substanzen, die nur bei einer Karte detektiert wurden, wurden in der Probe als „vorhanden“ gewertet.

### 3.5.3 Sonstige beduftete Produkte

Es wurden acht weitere beduftete Produkte mittels GC-MS im Exsikkator untersucht. Die Probennahme wurde produktabhängig durchgeführt, da die Produkte sehr unterschiedlich waren und teils erst für die stärkere Duftstofffreisetzung aktiviert werden mussten. Die erste Beprobung erfolgte nach mindestens einer 0,5 Stunde Konditionierungszeit. Das Probenahmevolumen variierte von 0.5-2.0 L, um mögliche Überladungen des Adsorptionsröhrchens zu vermeiden.

**Tabelle 8:** Sonstige untersuchte Produkte

Produkt	Produktart	Geruchsart	Bemerkungen/Probenahme
O-1	Holzkugel	Opium	Probenahme nach 1 h und 2 h
O-2	Räucherstäbchen	Kokos	Probenahme: erst 1 Stab, dann 3 weitere hinzu, Probenahme: nach 1 h
O-3	Duftwachs	Maulbeere	3.4 g; Probenahme: nach 1 h, außerhalb geschmolzen, Probenahme: Warmwachs Zustand
O-4	Autobedufte	Neuwagen	ohne Verpackung; Probenahme: nach 0.5 h und 1 h
O-5	Autobedufte	Popcorn	ohne Verpackung; Probenahme: nach 0.5 h und 1 h
O-6	Notizblock	Parfümartig	Probenahme: nach 1 h, dann reiben und knicken, erneut nach 0.5 h
O-7	Seifenstück	Lakritz	2.9 g; Probenahme: nach 5 und 6 h
O-8	Markierstift	Weintraube	Kappe geöffnet, Probenahme: nach 1 h, verwendet auf Papier im Exsikkator, nach 0.5 h erneut

### **3.6 Untersuchungen zur Bestätigung der Messmethode**

Die Auswertungen der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen werden in Kapitel 4.1 „Bestätigung der Messmethode“ beschrieben.

#### **3.6.1 Messungen in der Mikrokammer**

Für ein Screening nach geruchsaktiven Substanzen wurden zwei Fehlgeruchsproben (Duschmatte und Kunststoff) mit der Mikrokammer ( $\mu$ -CTE, Markes International) untersucht. Die Proben wurden entsprechend vorbereitet und ein genau passendes Stück (3 x 3 cm) in die Mikrokammer eingebracht. Es erfolgten VOC-Probenahmen für die GC-O. Außerdem wurden vier beduftete Printprodukte (P-6, P-8, P-11, P-14) in der Mikrokammer vermessen. Hierfür wurden die Flächen mit einem Glasstab gerieben (Aktivierung der Duftstofffreisetzung) und die Kammer geschlossen. Die VOC-Probenahmen wurden nach dem Schließen innerhalb weniger Minuten durchgeführt. Bei den bedufteten Produkten erfolgten zusätzlich Probenahmen für die GC-MS.

Die Luft wurde mit einem Fluss von 160-180 mL/min direkt durch die Tenax-Röhrchen geleitet. Der Gasfluss wurde mit einem Gasflussmesser (FlowTracker 1000, Agilent Technologies) bestimmt. Die Temperatur lag bei 23°C. Das Probenahmenvolumen betrug 0,8-1 Liter für die Printprodukte, bei etwa 2 Litern für die Fehlgeruchsprodukte (Vergleich mit Exsikkator), der Blindwert bei ca. 3 Litern.

#### **3.6.2 Exsikkatormessungen hintereinander**

Eine Rosenkerze wurde wie in Abschnitt 3.5.1 beschrieben, in den Exsikkator gebracht. Die Probenahmen erfolgten direkt hintereinander für die GC-MS (nach 1 Stunde, im Warmwachs-zustand und wieder nach 1 Stunde im Exsikkator).

### 3.6.3 Wachsorten

In einer 1 m<sup>3</sup>-Emissionsprüfkammer aus Glas wurden unbeduftete Teelichter verschiedener Wachsorten untersucht. Die Wachsorten (vom Hersteller mitgeteilt) setzten sich wie folgt zusammen:

- Palmwachs (100 %)
- Talg (67 %), Palmwachs (33 %)
- Stearinsäure (80%), Paraffin (20 %)
- Talg (45 %), Palmwachs (45 %), Paraffin (10 %)
- Talg (65 %), Palmwachs (25 %), Paraffin (10 %)

Die Kammer wurde mit jeweils 6 Kerzen einer Zusammensetzung beladen (Luftwechselrate: 1 h<sup>-1</sup>). Die Kerzen wurden angezündet und befanden sich während der gesamten Brenndauer in der Kammer. Da ein Luftaustausch für die Kerzen im Brennzustand und danach nötig war (dynamisches System), wurden die Messungen in der Emissionsprüfkammer durchgeführt. Für die GC-O Analyse wurden die Luftproben etwa eine halbe Stunde nach Anzünden der Kerzen auf Tenax oder Carbotrap gezogen (parallel zur Probenahme für die GC-MS mit einem Probenahmenvolumen von 3-6 L).

### 3.6.4 Untersuchungen des Kerzenwachses

Zusätzlich erfolgte bei einigen Kerzen die Messung des geschmolzenen Kerzenwachses zum Vergleich mit den Ergebnissen der Duftkerzen. Dafür wurden 3-4 g Wachs als Stück herausgeschnitten, für eine Stunde in einem Glastiegel in den Exsikkator eingebracht und nach der Probenahme herausgenommen und erhitzt. Das geschmolzene Wachs wurde in den Exsikkator eingebracht. Die Beprobung für die GC-MS und GC-O erfolgte während des Erkaltes und nach einer Stunde im Exsikkator mit einem Probenahmenvolumen von 2 L (Volumenstrom: 125 mL/min).

### 3.7 Sensorische Bewertung von Produkten mit einem Störgeruch

Mit dem Ziel der Aufklärung von Stör- und Fehlgerüchen wurden die Emissionen einiger Konsumgüter und Materialien sensorisch mittels GC-O bewertet. Da Produktgerüche manchmal aus nur geringen Substanzkonzentrationen resultieren, können die Produkte in einem statischen System wie einem Exsikkator untersucht werden. Durch eine Anreicherung der Substanzen im Dampfraum können die geruchsrelevanten Substanzen unter Umständen besser identifiziert werden. Es wurden diverse Konsumgüter und Materialien, die durch einen untypischen zumeist unangenehmen Geruch auffällig geworden waren, ausgewählt. Diese sind in Tabelle 9 gezeigt.

**Tabelle 9:** Untersuchte Produkte mit einem Störgeruch im Exsikkator

Produkt	Produktart	beschriebene Geruchsart
F-1	Mousepad	gummiartig, unangenehm, anderer Geruch
F-2	Duftkerze Frucht <sup>a</sup>	fruchtig
F-3	Duftkerze	schweißig, stechend, fettig, unangenehm
F-4	Massageball	gummiartig
F-5	Kleid	stechend, unangenehm
F-6	Kunststoff	stechend, röstig, säuerlich
F-7; F-8; F-9	Teppichproben	stechend, "neuer Teppich", gummiartig
F-10	Duscheinlage	stechend, gummiartig
F-11	Flummis	stehend, gummiartig, unangenehm
F-12	Igelball (Spielzeug)	stehend, gummiartig, süßlich, fruchtig
F-13	Viskoseschal	würzig, unangenehm
F-14	Ball mit Styroporkugeln <sup>b</sup>	stechend, plastikartig, styrolartig
F-15	Schuhe <sup>b</sup>	muffig, unangenehm
F-16	Schraubenbaumblatt <sup>c</sup>	röstig

<sup>a</sup> ein Stück des Wachses wurde vermessen

<sup>b</sup> im 5 L Exsikkator gemessen

<sup>c</sup> wurde zur Bestätigung der Geruchssubstanz bei der Kunststoffprobe untersucht

Die Produkte wurden in einen Exsikkator (3 oder 5 L) eingebracht. Zuvor wurden von dem leeren gesäuberten Exsikkator Blindwerte gezogen, um Kontaminationen weitgehend ausschließen zu können. Die Luftproben wurden im Exsikkator hintereinander für die GC-O und GC-MS genommen. Bei den 5 L Exsikkatoren wurden die Probenahmen aufgrund des größeren Exsikkatorvolumens parallel durchgeführt. Das Probenahmenvolumen betrug 2 L bei einem Volumenstrom von 125 mL/min.

Probenahmen erfolgten nach 1 oder 2 Stunden und nach 24 Stunden, da sich das Gleichgewicht der Analyten probenabhängig im Headspace erst nach einiger Zeit einstellt. Bei den

Fehlgeruchsprodukten war es entscheidend, die Hauptkomponenten zu identifizieren, die den Geruch ausmachten. Bei Unsicherheiten oder nicht übereinstimmenden Ergebnissen erfolgten zusätzlich Wiederholungsmessungen. Mögliche identifizierte Substanzen wurden innerhalb der Prüfung auch als analytische Standardlösung (s. Abschnitt 3.2.5) verrochen.

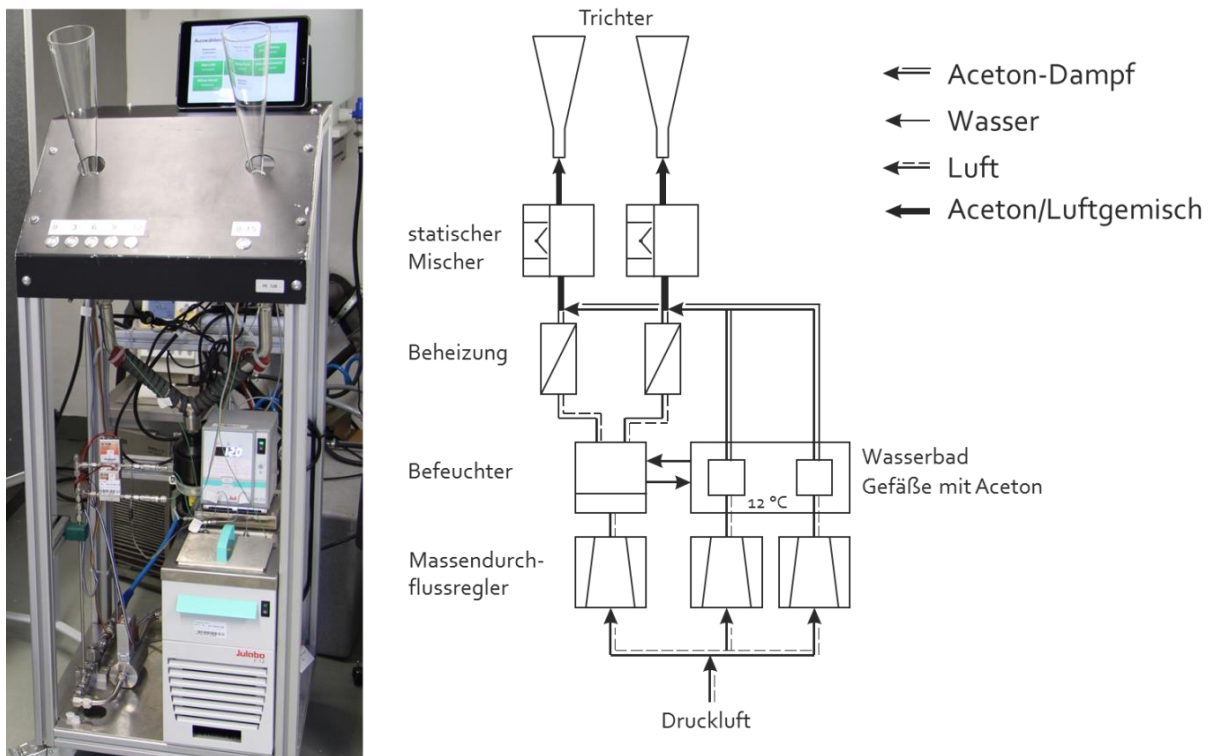
Um toxische Substanzen während der Geruchsprüfung zu vermeiden, wurden zunächst die Ergebnisse der GC-MS betrachtet und ein Screening der Chromatogramme vorgenommen. Erst danach erfolgte das geruchliche Screening mittels GC-O. Bei potentiell toxischen Substanzen wurde der Peak bzw. der Retentionsbereich im Chromatogramm nicht mitgerochen.

### 3.8 Sensorische Bewertung mittels Vergleichsmaß (ISO 16000-28) und GC-O

#### 3.8.1 Aufbau des Vergleichsmaßstabes

Es wurde ein Aceton-Vergleichsmaßstab nach ISO 16000-28 aufgebaut. Dafür wurde eine Variante mit zwei Trichtern entworfen, bei der durch Tastendruck das gewünschte Aceton-Luftgemisch auf einer Seite (links) bereitgestellt wird. Die andere Seite (rechts) dient zur Kalibrierung der Probanden mit für sie unbekannten Aceton-Luftmischungen und zum Spülen der Nase. Die Luft wird auf 50 % rel. Luftfeuchte befeuchtet und die Temperatur auf 23°C eingestellt, damit dies angenehm für die Nase der Probanden ist und sie den Geruch gut wahrnehmen können. Außerdem sind das auch die Klimabedingungen in der Prüfkammer mit dem zu bewertenden Produkt.

In der folgenden Abbildung ist der grundlegende Aufbau des aktuellen Vergleichsmaßstabes dargestellt<sup>1</sup>.



**Abbildung 13:** Grundlegender Aufbau des Vergleichsmaßstabes

Für die Befeuchtung des Luftstromes (saubere, trockene Druckluft) auf 50 % rel. Luftfeuchte wird ein kontinuierlicher Befeuchter verwendet und das zirkulierte Wasser thermostatisiert.

<sup>1</sup> In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Erik Uhde, Herrn Sebastian Willenborg und Herrn Frank Fuhrmann entworfen und aufgebaut.

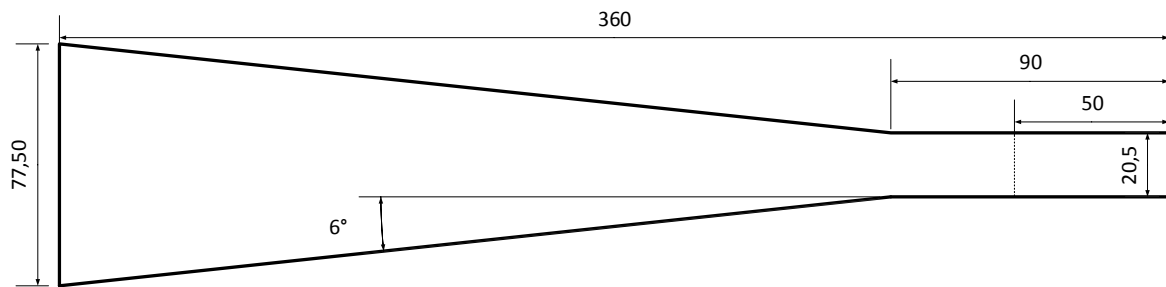
Das externe Umwälzwasserbad (Kälte-Umwälzthermostat Modell F12-ED, JULABO Labor-technik GmbH) wird nach Taupunktberechnung bei 23°C auf 12°C eingestellt. Bei gleicher Temperatur befinden sich in dem Wasserbad außerdem zwei separate Acetonquellen, Edelstahlgefäße mit 10 ml Aceton (Picograde®, Promochem, LGC Standards GmbH), zum Zudosieren der gesättigten Acetonluft. Zur Sättigung werden die Acetongefäße über Kapillaren mit einem eingestellten Luftstrom durchblubbert. Die Einstellung der Massenströme erfolgt mittels digitaler Massendurchflussregler (HI-TEC digitaler Massendurchflussregler IQ+Flow, Bronkhorst Mättig GmbH). Nach der Befeuchtung wird der Luftstrom geteilt und die gesättigte Acetonluft, gesteuert über die Massendurchflussregler (IQ+Flow 100 mL/min), auf Tastendruck zudosiert. Die Einstellung des Massendurchflussreglers (F-202AV-M10 EL-FLOW, 100 L/min, Bronkhorst Mättig GmbH) für den Luftstrom erfolgt so, dass für jeden Auslass (Trichter) der Luftstrom 0,8-1 L/s beträgt. Die zudosierten Acetonluftströme sind dabei vernachlässigbar klein.

Nahe der Impfstelle wird eine statische Mischelementstange mit sechs Mischelementen Fluitec CSE Typ „C“ aus Edelstahl (V4A-Guß mit leicht rauher Gußoberfläche, ACV Dipl. Ing. Schwald-GmbH, Fluitec mixing + reaction solutions AG) zur Vermischung der Luftströme durchlaufen. Bei dem Wendelmischer ist jede Wendel um 90° zur vorherigen versetzt und weist den gegensätzlichen Drehsinn auf. So sollte eine Homogenisierung der Strömung erreicht werden. Statische Mischer besitzen feststehende Mischelemente zur besseren Vermischung von Produktströmen durch zum Beispiel Umlenkung der Ströme. Ohne den Mischer hätte die Rohrlänge wahrscheinlich deutlich vergrößert werden müssen [99].

Durch die erhöhte Turbulenz bei der Verwendung des Statikmischers wurde sich für ein Rohrstück (50 mm) am Ende des Mischers entschieden, um die Rohrströmung wieder zu stabilisieren. Bevor der Luftstrom durch den Trichter austreten kann, wird er außerdem mit einem Temperaturregler auf 23°C temperiert (LabHEAT-Temperaturregler KM-RX1001, Temperaturfühler KM-TP2, SAF Wärmetechnik GmbH).

Der Vergleichsmaßstab besitzt zwei Glastrichter zum Bereitstellen der Aceton-Luftgemische. Glas- und Edelstahltrichter sind aufgrund ihrer geringen Emissionen und Adsorptionen geeignete Materialien [25]. Die Darbietungstrichter wurden mit einem Erweiterungswinkel von ca. 6° (zulässig bis 12° laut DIN ISO 16000-28 [19]) hergestellt, damit es möglichst nicht zu einem Abreißen der Strömung kommt [25]. Die Trichterlänge mit einer Wandstärke von etwa 1,25 mm (Edelstahltrichter) betrug 310 mm (kleiner Innendurchmesser: ca. 20,5 mm; Länge: 40 mm, großer Innendurchmesser nach Rohrerweiterung: ca. 77,5 mm).

In Abbildung 14 sind die Innenmaße bis zum statischen Mischelement dargestellt (Gesamtlänge: 360 mm).



**Abbildung 14:** Trichterinnenmaße mit Rohrstück [mm]

Für die Geruchsbewertung wird der linke Trichter (s. Abbildung 13) mit der  $\Pi$ -Skala verwendet. Die Acetonkonzentration ( $C_{\text{Aceton}}$  im Bereich von 20 mg/m<sup>3</sup>-320 mg/m<sup>3</sup>) kann folgendermaßen umgerechnet werden:

$$\Pi = 1/20 \times (C_{\text{Aceton}} - 20) \quad (11)$$

Durch Tastendruck (0 pi, 3 pi, 6 pi, 9 pi, 12 pi) können die  $\Pi$ -Werte dargeboten werden:

**Tabelle 10:** Sollwerte Acetonkonzentrationen (FID-Messung) linker Trichter

$\Pi$ -Wert [pi]	Konzentration [mg/m <sup>3</sup> ] ( $C_{\text{Aceton}}$ )	Konzentration [ppm]
0	20	8
3	80	33
6	140	58
9	200	83
12	260	108

Zulässige Abweichung:  $\pm 4$  ppm

Durch den rechten Trichter (s. Abbildung 13) fließt Neutralluft, um den Probanden bei der Bewertung die Möglichkeit zu geben, ihre Nase zu spülen. Der rechte Trichter wird außerdem beim Probandentraining und für die Leistungsprüfung verwendet. Daher ist an der rechten Seite nur eine Taste angebracht. Der Prüfungsleiter kann hier die für den Probanden unbekannte Konzentration durch ein auf der Rückseite befestigtes Steuergerät (0-15 pi bzw. 20-320 mg/m<sup>3</sup> in 1er Schritten) einstellen.

Die Tasten am Vergleichsmaßstab sind beim Drücken beleuchtet, damit der Proband weiß, wann die bereitgestellten  $\Pi$ -Werte stabil sind und er riechen kann. Nach Drücken blinkt die Tastenbeleuchtung zunächst 4 Sekunden zur Einstellung der Acetonkonzentration und leuchtet dann konstant für 20 Sekunden. Beim Ausschalten der Lampe stoppt auch die Injektion von Aceton.



### 3.8.2 Strömungsverhältnisse im Trichter

Es sollte das Strömungsverhalten der durchströmten Trichter mit einer Gesamtlänge von 360 mm (310 mm Trichterlänge und 50 mm Ausgleichsstrecke/Rohrstück nach statischem Mischer) gezeigt werden. Für die Strömungsberechnungen nach der Durchströmung des statischen Mixers wurde von einem „mittleren“ Turbulenzgrad, in einer Berechnung auch von einem „starken“ Turbulenzgrad ausgegangen, da die meisten Rohrströmungen turbulent sind [99]. Die Berechnungen des Strömungsverhaltens durch den Trichter bzw. der Rohrerweiterung erfolgten u. a. aufgrund des geringeren Rechenaufwandes stationär. Die stationäre Strömung ist zeitunabhängig (die Geschwindigkeit  $c$ , der Druck  $p$ , die Dichte  $\rho$  und die Zähigkeit  $\eta$ ). Es wurde die CFD-Software ANSYS CFX verwendet. Die CAD-Modelle wurden mit dem Programm Catia V5 erstellt<sup>2</sup>.

Es wurden Strömungen durch verschiedene Trichter simuliert<sup>2</sup>. Außerdem erfolgten Strömungsberechnungen mit Blenden (Blendenweite 10 mm, 15 mm; Blendendicke: 1,5 mm) vor dem Trichter und eine Berechnung mit einer Ausgleichsstrecke von etwa 80 mm. Da in der Realität zum Riechen mit dem Kopf über die Trichteröffnung gegangen wird, sollte auch das Strömungsverhalten „mit Kopf“ betrachtet werden. Der Abstand der Nase bis zum Trichtertrand wurde auf wenige Zentimeter (Stirn bis Trichterrand: 20 cm) festgelegt. Für die Erzeugung der Geometrie „mit Kopf“ vor dem Trichter, wurde ein weiteres großes Volumenelement vor bzw. um den Trichter gelegt, in welches das Luftgemisch hinein strömt. Der Kopf wurde als Hindernis aus dem Volumenelement geschnitten.

Im Folgenden sind die Rechenparameter und physikalische Randbedingungen definiert. Für die Zuströmung wurde der untere Rand als „Inlet“ und die Rohrvergrößerung als „Opening“ mit einem absoluten Druck von 1 bar gewählt, wobei Druckschwankungen am Austrittsrand erlaubt waren (Umgebungsbedingung: „Fernfeld“). Die Massenflussvorgabe erfolgte am Zuströmrand. Für den Festkörpertrand („Wall“) wurde eine viskose Wand (glatt, mit Reibung) gewählt. Die Temperatur des Fluids wurde auf 20°C festgelegt. Als Turbulenzmodell wurde das Menter SST („Shear Stress Transport“)-Modell verwendet, da dieses Modell auch die Grenzschichtströmung in Wandnähe gut wiedergibt [101]. Die Rechnungen erfolgten außer bei der Rechnung „mit Kopf“ (4,4 Millionen Elemente) mit 4,7 Millionen Elementen. Es wurde von einem Volumenstrom von 0,9 L/s (54 L/min) ausgegangen.

---

<sup>2</sup> Die Erstellung der Modelle und die Berechnungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Ing. Gerrit Heilers.

Zusätzlich erfolgten Berechnungen des einfachen Trichters mit variierendem Volumenstrom (z. B. 0,6 L/s, da dies der zulässige Mindestvolumenstrom ist). Für die Probendarbietung wurde bei einigen Bewertungen (s. Abschnitt 3.8.5) ein kleinerer Trichter mit einem Öffnungswinkel von  $12^\circ$  verwendet, bei dem die Durchströmung ebenfalls simuliert wurde (Trichterinnenmaße, s. Anhang Tabelle A 2).

### **3.8.3 Strömungsverhältnisse im Trichter -Übertragung auf die Realität**

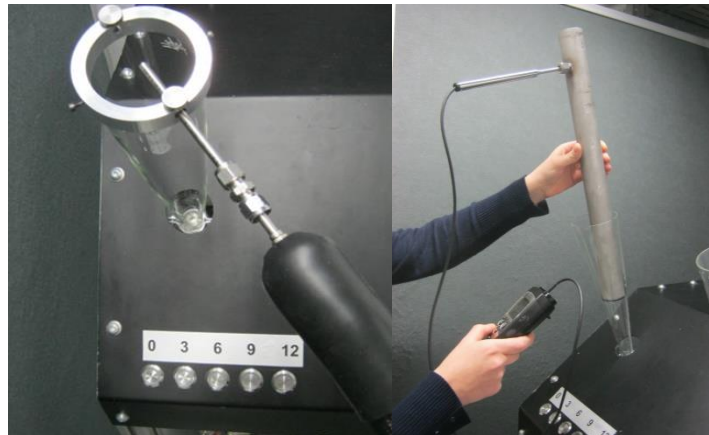
Mit einem FID (Bernath Atomic GmbH & Co. KG) wurden die Konzentrationen am optimierten Trichter gemessen. Der Volumenstrom wurde mit einem Hitzdrahtanemometer (Testo 425) mit einem Laminierungsrohr (400 mm freie Strömungslänge vor Messöffnung) überprüft (s. Abbildung 15). Außerdem testeten zwei Probanden dargebotene Acetonkonzentrationen im Trichter mit Ausgleichsstrecke und verglichen ihr Empfinden mit den Trichtern, die nach ISO 16000-28 gebaut waren.

### **3.8.4 Überprüfung des Vergleichsmaßstabes und Leistungsprüfung der Probanden**

Vor jeder Geruchsprüfung wurden die darzubietenden Konzentrationen des Vergleichsmaßstabes mittels eines FIDs kontrolliert. Der FID wurde zuvor mit Referenzgasen (Westfalen AG) kalibriert. Die arbeitstägliche Kalibrierung erfolgte hierbei mit Aceton als Prüfgas. Der Nullpunkt wurde mit synthetischer Luft eingestellt. Der Endpunkt wurde mit Acetonprüfgas mit einer Konzentration von 65,5 ppm eingestellt. Eine Überprüfung fand mit einem zweiten Acetonprüfgas ( $c = 125$  ppm) statt. Da es derzeit kein Acetonprüfgas mit DKD-Zertifikat (Deutscher Kalibrierdienst) gibt, wurde der FID vierteljährig mit DKD-zertifizierten Propanprüfgas (89 ppm) überprüft.

Mit einem Datenlogger (HygroLog D, rotronic AG) wurden die Temperatur ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) und Feuchte ( $50 \pm 5 \%$ ) der Umgebung und im Trichter des Vergleichsmaßstabes gemessen.

Zudem erfolgte die Überprüfung des Volumenstromes mit einem Hitzdrahtanemometer (Testo 425, Testo AG) mit einem Laminierungsrohr, wie bei dem „Ringversuch zur Einführung der Geruchsmessungen nach DIN ISO 16000-28 in die Bewertung von Bauprodukten“ beschrieben [95].



**Abbildung 15:** Überprüfung der Konzentration (links) und des Volumenstroms (rechts)

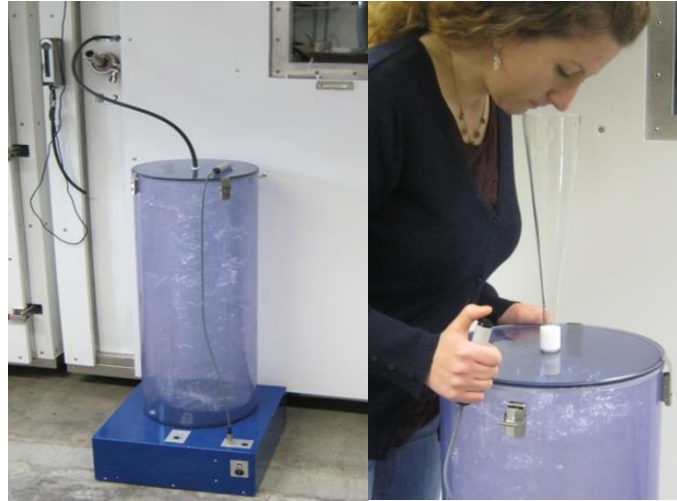
Vor der Bewertung mittels Vergleichsmaßstab erfolgte eine Leistungsprüfung der Probanden. Sie mussten zwei unbekannte Acetonkonzentrationen am jeweiligen Bewertungstag einstufen. Eine Abweichung von  $\pm 2$  pi war gemäß ISO 16000-28 erlaubt. Lag der Prüfer nach der ersten Bewertung nicht in dem  $\pm 2$  pi-Bereich, wurde ihm dies mitgeteilt (aber nicht wieviel) und er durfte nach einer Ruhepause noch einmal bewerten. Wenn er wieder nicht im Toleranzbereich lag, wurde dies notiert, er durfte aber aus Forschungsgründen weiterhin an der jeweiligen Probenbewertung teilnehmen.

### 3.8.5 Entwicklung der GC-O Methode und untersuchte Bauprodukte

Die Produkte oder Materialien wurden dem Institut von Herstellern zur Verfügung gestellt. Entsprechend der Herstellervorgaben wurden die Proben von einem(r) Mitarbeiter(in) vorbereitet und in eine Emissionsprüfkammer gegeben. Zuvor wurden bei der leeren Kammer Blindwerte gezogen.

Die Messungen wurden in einer 3 m<sup>3</sup>-Edelstahlkammer und/oder einer 1 m<sup>3</sup>-Glaskammer durchgeführt. Die Kammerparameter Luftfeuchte ( $50 \pm 5$  %) und Temperatur ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) wurden mittels eines Datenloggers (HygroLog D, rotronic AG) kontinuierlich überprüft. Die Luftwechselrate wurde probenabhängig eingestellt. Die zu analysierenden Proben wurden am Probenahmeport genommen.

Für die indirekte Bewertung wurden Luftproben in geruchsneutrale Beutel aus Polyethylenterephthalat (PET; Nalophan<sup>®</sup>, Kalle GmbH) gefüllt und der Probandengruppe mithilfe eines Probendarbietungsgeräts (PURE Sniff XL, Odournet GmbH) angeboten (Volumenstrom mind. 0,6 L/s). Nalophan ist nach ISO 16000-28 ein geeignetes Probenbehälter-Material.



**Abbildung 16:** Befüllung des Beutels (links) und die indirekte Bewertung (rechts)

Bei den 1 m<sup>3</sup>- Kammern erfolgte die Bewertung ausschließlich indirekt, da der erforderliche Volumenstrom bei den kleineren Kammern von 0,6 L/s nicht erreicht werden kann. An den 3 m<sup>3</sup>- Kammern konnte die Bewertung zusätzlich direkt an der Kammer erfolgen. Hierfür war ein Stutzen an der Kammer angebracht, an den ein Trichter geschraubt werden konnte. Bei den 3 m<sup>3</sup>-Kammern werden in der vorliegenden Arbeit im Vergleich mit den Einzelsubstanzbewertungen (GC-O) nur die direkten Bewertungen betrachtet.



**Abbildung 17:** Direkte Bewertung einer Probe mit einem Trichter an der 3 m<sup>3</sup> -Prüfkammer (links) und anschließender Geruchseinordnung am Vergleichsmaßstab (rechts)

Die Probandengruppe bestand aus mindestens 8 trainierten Personen gemäß ISO 16000-28 bzw. VDI 4302 Blatt 1 [19, 91]. Die Testpersonen bewerteten mit dem Vergleichsmaßstab die empfundene Intensität des Materials. Die hedonische Wirkung wurde im Anschluss von dem Panel bewertet (zulässig nach VDI 4302-1 und ISO 16000-28).

Die Probenahmen (Probenahmevervolumen: 4 L; Volumenstrom: 125 mL/min) wurden zumeist nach 3, 7, 14 und 28 Tagen (T) als Doppelbestimmung auf Tenax-Adsorptionsröhrchen gemäß DIN EN ISO 16000-9 ohne vorherige Konditionierung durchgeführt. An den gleichen

Tagen erfolgten auch die Geruchsbewertungen. Für ein Vorabscreening, um z. B. toxische Substanzen ausschließen zu können, erfolgte nach 5 Stunden eine Zusatzprobenahme für die GC-MS Analytik.

In Tabelle 11 sind die untersuchten Bauprodukte (B) und deren Prüfbedingungen (direkt = d; indirekt = i) aufgeführt, die dem Produkt entsprechend angepasst wurden bzw. nach den Herstellerangaben erfolgten. Die Luftwechselrate lag zwischen 0,5-0,83 h<sup>-1</sup>. Die indirekten Bewertungen (Probendarbietungsgerät) erfolgten mit dem kleinen Trichter (ca. 12° Öffnungswinkel). Dieser wurde im Laufe der Bewertungen gegen den größeren Trichter mit 6° Öffnungswinkel (s. Abbildung 14) ausgetauscht und für B-5i, B-12i und B-13i verwendet.

**Tabelle 11:** Untersuchte Bauprodukte und deren Prüfbedingungen

Probe	Probenart	Menge/Fläche	Luftwechselrate [h <sup>-1</sup> ]	Beladung [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	Luftdurchflussrate q [m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> *h)]
B-1i	Alkydharzlack	6,83g auf eine Fläche von 0,05m <sup>2</sup> der Glasplatte	0,5	0,05	10
B-2d <sup>a</sup>	Bodenbelag	1,74 m <sup>2</sup>	0,72	0,58	1,25
B-2i	Bodenbelag	0,58 m <sup>2</sup>	0,72	0,58	1,25
B-3d <sup>a</sup>	Bodenbelag	1,74 m <sup>2</sup>	0,72	0,58	1,25
B-3i	Bodenbelag	0,58 m <sup>2</sup>	0,72	0,58	1,25
B-4d <sup>a</sup>	OSB-Platten	6 m <sup>2</sup>	0,72	2	0,36
B-4i	OSB-Platten	2 m <sup>2</sup>	0,72	2	0,36
B-5d <sup>a</sup>	Kiefern Bretter	1,74 m <sup>2</sup>	0,72	0,58	1,25
B-5i	Kiefern Bretter	0,58 m <sup>2</sup>	0,72	0,58	1,25
B-6d	Bodenbelag	1,74 m <sup>2</sup>	0,72	0,58	1,25
B-7i	Bodenbelag	0,58 m <sup>2</sup>	0,72	0,58	1,25
B-8i	Bodenbelag	0,58 m <sup>2</sup>	0,72	0,58	1,25
B-9i	Dichtmasse	69,46 g in Alu-Profil (227 cm x 1 cm x 3 mm)	1	0,0227	44
B-10i	Dispersionsbodenbelagklebstoff (emissionsarm)	134,4 g auf einer 0,4 m <sup>2</sup> großen Glasplatte (Zahnpachtel TKB B1)	0,5	0,4	1,25
B-11d <sup>a</sup>	Tapete	4,98 m <sup>2</sup> auf Glasplatten	0,83	1,66	0,5
B-11i	Tapete	1,66 m <sup>2</sup> auf Glasplatten	0,83	1,66	0,5
B-12d <sup>a</sup>	Urethan-Alkydharzlack	0,22 m <sup>2</sup> auf Glasplatten	0,72	0,07	10
B-12i	Urethan-Alkydharzlack	0,07 m <sup>2</sup> auf Glasplatten	0,72	0,07	10
B-13d <sup>a</sup>	Dispersionsbodenbelagsklebstoff	1,8 m <sup>2</sup> auf Glasplatten (Zahnpachtel TKB B1)	0,75	0,6	1,25
B-13i	Dispersionsbodenbelagsklebstoff	0,6 m <sup>2</sup> auf Glasplatten (Zahnpachtel TKB B1)	0,75	0,6	1,25

<sup>a</sup> Von den Proben erfolgten außerdem zum Vergleich indirekte Bewertungen am Probendarbietungsgerät

Es wurden an verschiedenen Tagen der Geruchsprüfung Luftproben auf Tenax für die GC-O Analyse gezogen (Probenahmenvolumen je nach Geruchsstärke der Probe zwischen 4 und 10 L). Bei schwach riechenden Proben wurde das Probenahmenvolumen zur Aufkonzentrierung der Probe erhöht (maximal 12 L). Es erfolgten Messungen bei einer Probe (B-2d) am Trichter und am Probenahmeport vergleichend. Bodenbelag B-2 und B-3 wurden zusätzlich im Exsikkator vermessen (Probenahme nach 2 und 24 Stunden). Die Proben wurden in der Regel von zwei trainierten Prüfern verrochen und die Ergebnisse mit denen der GC-MS verglichen. Die Messmethode sollte anhand der Ergebnisse entsprechend angepasst werden. Die Intensitäten der Einzelsubstanzen wurden, wenn möglich, wie in 3.4.2 beschrieben, kontinuierlich während des GC-Laufes bewertet (direkte Intensitätsbewertung).

### 3.8.6 Anwendung der GC-O Methode für untersuchte Naturfaserproben

Die erarbeitete GC-O Methode wurde an vier verschiedenen Naturfasertypen (s. Tabelle 12) mit unterschiedlichen Behandlungsmöglichkeiten (Be) für eine Produktoptimierung eines naturfaserverstärkten Kunststoffbauteils angewandt [111]. Die Naturfasern wurden nach 48 Stunden in einer 1 m<sup>3</sup>-Prüfkammer (Luftwechsel 0,5 h<sup>-1</sup>; Beladung: 0,5-1,0 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) mittels Vergleichsmaßstab nach ISO 16000-28 indirekt über das Probendarbietungsgerät bewertet. Insgesamt bewerteten 24 Probanden des Probandenkollektivs (s. Abschnitt 3.3.1) die Proben mit mindestens 8 Probanden je Faserprobe. Die Probenvorbereitung und die Prüfungsleitung übernahm eine Mitarbeiterin der Abteilung.

**Tabelle 12:** Untersuchte Naturfasern und ihre Bezeichnung

<b>Naturfasern</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Information</b>
Fasertyp 1	Faser1Temp1 (1)	unbehandelt, Temperatur 1, 1.Messung
	Faser1Temp1 (2)	unbehandelt, Temperatur 1, 2.Messung
	Faser1Temp1W	unbehandelt, Temperatur 1, Wiederholung
	Faser1Temp2	unbehandelt, Temperatur 2
	Faser1Temp1Be1	Temperatur 1, Behandlungsmethode 1
	Faser1Temp1Be2	Temperatur 1, Behandlungsmethode 2
Fasertyp 2	Faser2	unbehandelt
Fasertyp 3	Faser3 (1)	unbehandelt, 1.Messung
	Faser3 (2)	unbehandelt, 2.Messung
	Faser3Be1	Behandlungsmethode 1
	Faser3Be2	Behandlungsmethode 2
Fasertyp 4	Faser4	unbehandelt
	Faser4Be1	Behandlungsmethode 1
	Faser4Be2	Behandlungsmethode 2

Fasertyp 1, der bei der Herstellung bei Temperatur 1 gekocht wurde, und Fasertyp 3 wurden zweimal hintereinander bewertet, was den Probanden nicht mitgeteilt wurde. Der Fasertyp 1 wurde zur Überprüfung der Ergebnisse nach der Bewertung anderer Faserproben noch einmal untersucht (Faser1Temp1W).

Die VOC-Probenahmen für die GC-MS Analyse erfolgten 5 und 48 Stunden nach Einbringen der Probe in die Emissionsprüfkammer. Parallel dazu wurden Luftproben (Probenahmevermögen: 4 und 8 L) auf Adsorptionsröhrchen gesammelt, thermisch desorbiert und über die GC-O analysiert. Durch die Recollection-Möglichkeit des Thermodesorbers wurden die beprobten Tenaxrohre zweimal verrochen. Die Intensitäten der geruchsaktiven Substanzen wurden von den beiden Prüfern parallel zum GC-Lauf bewertet (direkte Intensitätsbewertung, s. Abschnitt 3.4.2). Bei Faser1Temp1 erfolgte eine zusätzliche Beprobung mit einem Probenahmevermögen von 1 L.

Faser4 und Faser4Be2 wurden außerdem zur Aufkonzentrierung im Exsikkator vermessen (etwa 35 g der Fasern), da der Geruch der Probe recht schwach und wenig auffällig war. Es gab Unsicherheiten bei der Geruchswahrnehmung der Einzelsubstanzen. Dafür wurden die Faserproben zunächst nach 2 und 24 Stunden untersucht. Nach etwa 2 Wochen im Exsikkator wurden sie außerdem kurzzeitig im Trockenschrank im Exsikkator auf etwa 70°C erwärmt. Anschließend erfolgten die Probenahmen für die Analyse mittels GC-MS und GC-O.

## **4. Ergebnisse und Diskussion**

### **4.1 Bestätigung der Messmethode**

#### **4.1.1 Temperaturprogramm**

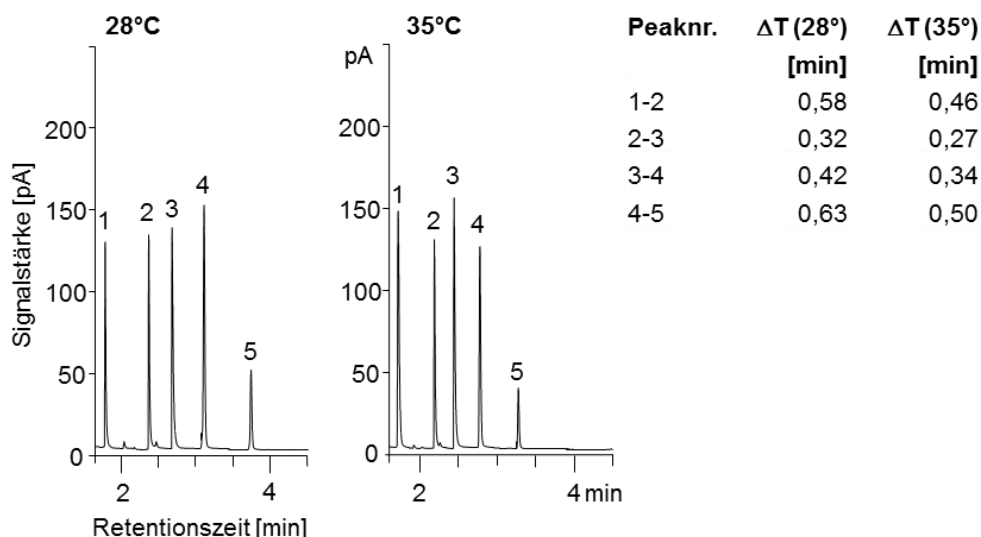
Für die sensorische Analyse mittels GC-O wurde das Temperaturprogramm auf 30 Minuten festgelegt, da die Konzentrationsfähigkeit der Probanden üblicherweise nach etwa 25 Minuten nachlässt [18]. Außerdem kann die Aufmerksamkeit sinken, wenn über einen längeren Zeitraum kein Geruch wahrgenommen wird. Da viele Geruchsstoffe recht volatil sind, wurde die Heizrate ab 25 Minuten erhöht. Im hinteren Bereich des Chromatogramms traten nur noch vereinzelt geruchsaktive Substanzen auf. Damit ggf. eine bessere Trennung der Peaks in den ersten Minuten erreicht werden konnte und um eventuelle Überlagerungen im Anfangsbereich zu reduzieren, wurde die Anfangsofentemperatur soweit wie möglich erniedrigt.

Die niedrigste mögliche Ofentemperatur lag bei 25,5°C. Es dauerte allerdings über eine Stunde, bis der Ofen auf diese Temperatur abgekühlt war. Die Ofentemperatur von 28°C wurde zwischen zwei Messungen nach über 30 Minuten erreicht, die Starttemperatur von 35°C hingegen innerhalb von wenigen Minuten. Bei dem Test mit Multistandards, die geruchsaktive Verbindungen und Alkane enthielten, war die Trennung der Substanzen bei 28°C nur geringfügig besser als bei der Anfangstemperatur von 35°C. Aus diesem Grund und wegen der höheren Wartezeit bei 28°C wurde sich in dieser Arbeit für 35°C als Anfangstemperatur entschieden.

Zusätzlich ist eine geruchliche Unterscheidung oder Identifikation bei den sehr flüchtigen, früh eluierenden Verbindungen (z. B. Lösungsmittel) wegen der ähnlichen wahrgenommenen Geruchsart (zumeist beschrieben als süßlich oder lösungsmittelartig) oftmals schwierig. Daher empfiehlt sich hier die Differenzierung über die chemische Analytik mittels GC-MS. Bei möglichen vorkommenden flüchtigen Schwefelverbindungen wie Schwefelkohlenstoff oder Dimethylsulfid kann die niedrigere Anfangstemperatur von 28°C zur besseren Auftrennung bzw. Differenzierung der Gerüche bei Einzelfällen verwendet werden.

In Abbildung 18 ist der geringe Unterschied zwischen der Anfangstemperatur bei 28°C und 35°C dargestellt.





**Abbildung 18:** Ausschnitt eines Chromatogramms mit einer Anfangstemperatur von 28°C (links) und 35°C (rechts) im Vergleich (Peaknr. 1: Aceton, 2: Dimethylsulfid, 3: Butanon, 4: Tetrahydrofuran, 5: Benzol)

#### 4.1.2 Probanden und Intensitätsbestimmung

Obwohl bei einer geringen Anzahl an Personen davon ausgegangen wird, dass die Abweichung bei der Geruchsbewertung recht hoch sein kann [1], konnte dies bei der Bewertung der Proben im Hinblick auf die Intensität der Einzelsubstanzen nicht bestätigt werden. Der Zweitprüfer wechselte im Laufe der vorliegenden Arbeit, dennoch lagen die Probandenantworten meist nah beieinander. Nur in seltenen Fällen wurden ausschließlich von einer Person Gerüche, dann aber mit geringer Intensität, wahrgenommen. Mit den fünf Intensitätsbereichen (s. Abschnitt 3.4.2) kamen die Probanden bei der kontinuierlichen Intensitätsbewertung der Substanzpeaks gut zurecht. Die oftmals gute Übereinstimmung könnte auch auf das Training am Vergleichsmaßstab zurückzuführen sein, da die Probanden dort lernten, Intensitäten möglichst objektiv einzuschätzen und Intensitätsbereiche einzuordnen. Bei der Intensitätsbewertung besteht sonst die Schwierigkeit, dass unangenehme Gerüche schnell höher intensiv eingestuft werden [66].

Mit steigender Erfahrung fiel es den Probanden leichter, Gerüche zu beschreiben oder wiederzuerkennen, so dass teilweise über die Geruchsart Charakterisierungen möglich waren. Dies zeigt, wie wichtig das Training und die Erfahrung beim Riechen sind. Die Geruchsmessungen wurden üblicherweise bis zu zweimal (maximal viermal) pro Tag (meist vormittags und nachmittags) durchgeführt, um Erschöpfungen zu vermeiden. Da auch die Tagesform entscheidend ist, sollten nicht alle Proben an einem Tag verrochen werden, sondern auch Messungen an unterschiedlichen Tagen miteinbezogen werden.

### 4.1.3 Wiederholungsmessungen

Durch die Splitteinstellung bei der Desorption ist es möglich, die GC-O Proben erneut zu vermessen (Recollection). Es wurde anhand von Standards getestet, wie oft ein beprobtes Tenax-Röhrchen wiederholt vermessen werden kann, ohne dass deutliche geruchliche Unterschiede erkennbar sind.

Da sich 1-Octen-3-ol und 4-PCH bei Verdünnung der Lösung in Bezug auf die Intensität geruchlich ähnlich verhielten, wurde eine Verdünnung der Standardlösung von 1:50 mit Dimethyltrisulfid als zusätzliche Substanz verwendet. 1-Octen-3-ol und 4-PCH wurden in der Lösung als „schwach“, Dimethyltrisulfid noch als „deutlich“ riechbar empfunden. Beide Prüfer wiederholten die Messung bis 1-Octen-3-ol und 4-PCH kaum noch bzw. unsicher wahrnehmbar waren (ähnlich der 1:100 Verdünnung). Ein bis maximal zwei Wiederholungsmessungen waren bei beiden Prüfern möglich. Bei der dritten Wiederholung konnte nur noch Dimethyltrisulfid mit sehr schwacher Intensität charakterisiert werden. Dies deckte sich mit der Empfindung der Probanden bei Realproben. Daher wurden die Röhrchen im Folgenden auch nur ein bis zweimal wiederholend vermessen.

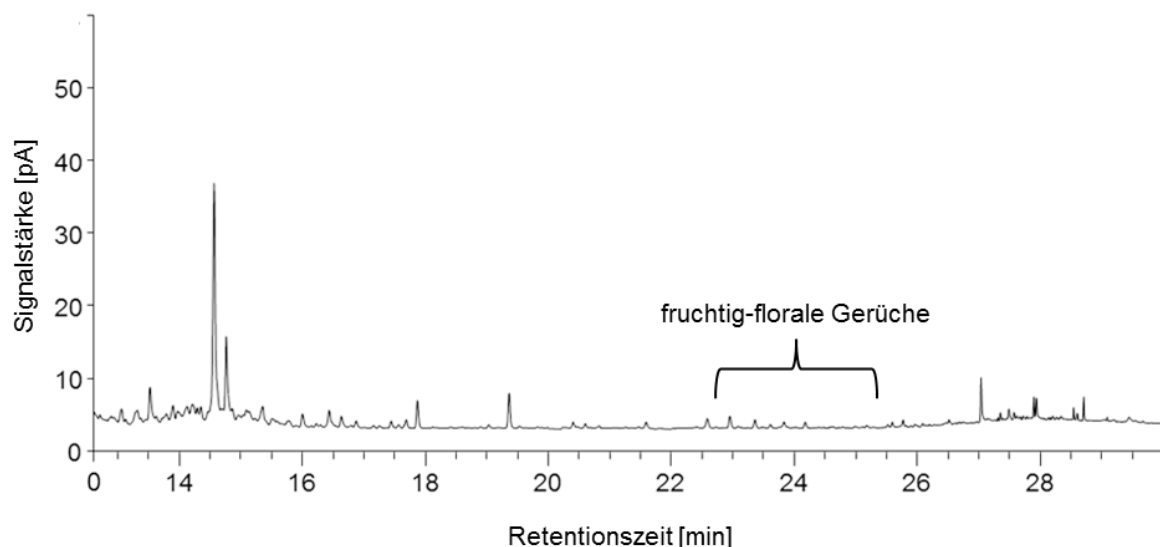
Durch die Splitflusserniedrigung auf 5 mL/min war es möglich, bei einigen sehr schwach riechenden Proben die Empfindlichkeit etwas zu steigern.

### 4.1.4 Messungen in der Mikrokammer

Es wurden zwei Produkte mit einem Fehlgeruch in der Mikrokammer mittels GC-O auf ihre geruchsaktiven Substanzen getestet. Bei der Duschmatte verursachte wahrscheinlich das Keton 3-Heptanon neben Phenol und Styrol den stechenden Geruch des Produktes, auch wenn die Konzentration im Exsikkator deutlich geringer war als die der beiden anderen Substanzen. Ein röstiger Geruch war bei der Kunststoffprobe aufzuklären. Mittels Exsikkatormessung konnte 2-Acetyl-1-pyrrolin identifiziert werden. Bei beiden Produkten konnten die aus der Exsikkatormessung deutlich wahrgenommenen Substanzen über die Mikrokammermessungen nicht detektiert bzw. nur sehr schwach wahrgenommen werden. Dies resultierte vermutlich aus der geringen Größe der Probe, der zu geringen Konditionierungszeit oder des zu geringen Probenahmevolumens. Da auch zumeist keine zerstörungsfreie Prüfung der Produkte möglich ist, wurde daher bei Produkten mit einem Fehlgeruch das statische System „Exsikkator“ beibehalten.

Bei einigen bedufteten Printprodukten, bei denen die geruchlich relevanten Substanzen nicht immer identifizierbar waren, wurde ein Screening der Substanzen in der Mikrokammer

durchgeführt. Die Probenahmen erfolgten direkt nach Reiben der Druckfläche, also nach Aktivierung der Fläche, und Schließen der Kammer. Die vorab mit der GC-O über die Messung aus dem Exsikkator identifizierten Substanzen (Geruchsart, RI der Referenzsubstanzen) konnten teils per GC-MS bestätigt werden. So bestimmten in Produkt P-11 vor allem  $\beta$ -Damascon, Isomethyl- $\alpha$ -Ionon und  $\beta$ -Ionon den Geruch nach Himbeeren. Die Substanzen waren bei der Messung im Exsikkator zu gering konzentriert, als dass sie per GC-MS identifiziert werden konnten.



**Abbildung 19:** Chromatogramm (Ausschnitt) von P-11 aus Exsikkator-Messung mit Darstellung des Bereiches, der vorwiegend den himbeerartigen Geruch bestimmte ( $\beta$ -Damascon: 23,8 Min, Isomethyl- $\alpha$ -Ionon: 25,4 Min und  $\beta$ -Ionon: 25,7 Min)

Neben anderen frischen und minzartigen Geruchsverbindungen konnten bei P-14 zusätzlich Isomenthon, Piperiton und  $\beta$ -Bisabolen identifiziert (PBM-Suche) werden. Bei P-8 und P-6 konnten im hinteren Retentionsbereich (Exsikkatormessungen) noch einige Geruchsverbindungen festgestellt werden, die erst durch die weiteren Untersuchungen in der Mikrokammer identifiziert werden konnten.

Somit wäre das Screening mit der Mikrokammer für die Untersuchung der Duftdrucke vermutlich ebenfalls geeignet gewesen. Allerdings konnten die meisten relevanten Geruchsubstanzen auch ohne die Zusatzversuche in der Mikrokammer sensorisch mittels GC-O bei den Exsikkatormessungen nachgewiesen werden (s. auch Abbildung 19).

#### 4.1.5 Exsikkatormessungen hintereinander

Die Probenahmen wurden entweder parallel oder direkt hintereinander (zuerst für die GC-MS Analyse, dann für die GC-O) durchgeführt. Bei den kleineren 3 L-Exsikkatoren war es für ein größeres Probenahmevolumen ratsam, die Proben hintereinander zu ziehen.

Tabelle 13 stellt die Ergebnisse der Messungen von einer Rosenkerze mit direkt hintereinander erfolgter Probenahme (1 und 2) nach einer Stunde (Std), im Warmwachszustand (warm) und erneut nach einer Stunde im Exsikkator dar. Es wurden einige wesentliche Geruchssubstanzen ausgewählt. Die Konzentrationen der einzelnen Substanzen sind vergleichbar, was darauf hin deutet, dass die geruchsrelevanten Substanzen ausreichend flüchtig für die Doppelprobenahme waren. Daher erfolgten die Probenahmen für die GC-MS und GC-O direkt hintereinander.

**Tabelle 13:** Einige Substanzen einer Rosenkerze im Vergleich (GC-MS)

CAS-Nr.	Substanz	1 Std (1) <sup>a</sup>	1 Std (2) <sup>a</sup>	warm <sup>a</sup>	nach 1 Std (1) <sup>a</sup>	nach 1 Std (2) <sup>a</sup>
124-19-6	n-Nonanal	15	16	24	20	16
60-12-8	2-Phenylethanol	14	14	13	17	15
78-70-6	Linalool	21	20	21	30	27
1117-61-9	β-Citronellol	3	3	4	6	6
115-95-7	Linalylacetat	3	3	3	3	4
123-11-5	p-Anisaldehyd	2	2	2	2	3

<sup>a</sup> Konzentration in µg/m<sup>3</sup>

Die Tabelle zeigt auch, dass sich wie in diesem Falle durch Entnehmen und Anzünden der Kerze und die erneute Öffnung des Exsikkators, die Konzentration kaum veränderten und sich somit vermutlich sehr schnell ein Gleichgewichtszustand einstellte.

#### 4.1.6 Wachsorten

In einer 1 m<sup>3</sup>-Emissionsprüfkammer wurden verschiedene nicht duftende Teelichter unterschiedlicher Wachsorten auf ihre VOC-Emissionen untersucht.

Geruchlich machten die Proben kaum einen Unterschied. Bei den meisten Proben wurde fast gar kein Geruch wahrgenommen. Durch die NO<sub>x</sub>-Entwicklung beim Verbrennen entstanden bei den mit Tenax gezogenen Proben Zersetzungsprodukte. Beispielsweise konnten Acetophenon und Benzaldehyd in diesem Fall auch über den Geruch nachgewiesen werden.

Da die Wachsort bei den Versuchen geruchlich keine bedeutende Rolle spielte und auch in anderen vorangegangenen Messungen keinen Einfluss hatte [8], wurde bei den Duftkerzenmessungen (Abschnitt 3.5.1) der Einfluss der Wachsort nicht weiter untersucht. Außerdem waren die Wachsorten, die auch als Gemisch verwendet werden sein konnten, nicht auf allen Packungen gekennzeichnet.

#### 4.1.7 Untersuchungen des Kerzenwachses

Um bei einigen Duftkerzen geruchlich wahrgenommene Spurensbstanzten möglicherweise identifizieren zu können, wurden zusätzlich Untersuchungen des geschmolzenen Kerzenwachses durchgeführt.

Bei der Emissionsanalyse des warmen Wachses konnte beispielsweise bei der Vanillekerze K-9 im Spurenbereich Eugenol identifiziert werden. Geruchlich wurde Eugenol in der Kerze auch schon bei den anderen Kerzenversuchen (s. Abschnitt 4.2) wahrgenommen.

Die Duftkerze K-7 mit einem Geruch nach Meeresbrise roch nur recht schwach und es wurden am wenigsten Geruchssbstanzten (14 Verbindungen) in einer Konzentration über 1 µg/m<sup>3</sup> gefunden. Durch die Messung des geschmolzenen Kerzenwachses konnten weitere geruchbestimmende Substanzen identifiziert werden, die bei den Kerzenmessungen auch meistens geruchlich wahrgenommen werden konnten. Dies waren u. a. 2-Phenylethanol, Benzylacetat, 1-Phenylethylacetat, Lavandulolacetat, 4-tert-Butylcyclohexylacetat und Cyclamal. Zusätzlich wurden die EU-regulierten Allergene Linalool, Citral, Isomethyl- $\alpha$ -ionon und  $\alpha$ -Hexylzimtaldehyd nachgewiesen (auch in Spuren bei Kerzenmessungen).

Bei Kerze K-5 konnten über die in Abschnitt 3.5 beschriebene Methode 51 Geruchssbstanzten in einer Konzentration von über 1 µg/m<sup>3</sup> nachgewiesen werden. Allerdings wurden am ODP-Port weitere Substanzen wahrgenommen. Diese konnten teils durch die zusätzlichen Untersuchungen des warmen Wachses identifiziert werden (s. Tabelle 14). Nach der Geruchswahrnehmung konnte außerdem gezielt nach den Geruchssbstanzten im Spurenbereich

gesucht werden. In Tabelle 14 werden die Unterschiede zwischen den Kerzenuntersuchungen (Abschnitt 3.5) und den zusätzlichen Untersuchungen des Waxes (Abschnitt 3.6.4) dargestellt.

**Tabelle 14:** Unterschiede zwischen Kerzen- und Wachsmessung von K-5

CAS-Nr.	identifizierte Substanzen	Detektion			
		Kerze <sup>a</sup> GC-MS	Wachs <sup>b</sup> GC-MS	Kerze <sup>a</sup> GC-O	Wachs <sup>b</sup> GC-O
123-86-4	n-Butylacetat	X	n.n.	?	?
928-96-1	cis-3-Hexen-1-ol	n.n.	X	n.n.	n.n.
6728-26-3	trans-2-Hexenal	n.n.	X	?	?
2436-90-0	β-Citronellen	n.n.	X	n.n.	n.n.
123-05-7	2-Ethylhexanal	n.n.	X	n.n.	n.n.
110-93-0	2-Methyl-2-hepten-6-on	Spuren	X	?	?
540-18-1	Buttersäurepentylester	Spuren	X	X	X
99-85-4	γ-Terpinen	Spuren	X	?	?
1365-19-1, 11063-76-6	Linalooloxid	Spuren	X	?	?
123-68-2	Allylhexanoat	X	Spuren	?	?
124-19-6	n-Nonanal	X	Spuren	X	X
124-07-2	Octansäure	X	n.n.	?	?
7785-53-7	α-Terpineol	X	n.n.	X	X
2244-16-8	Carvon	X	Spuren	X	X
123-11-5	p-Anisaldehyd	X	Spuren	X	X
89-81-6	Piperiton	n.n.	X	?	?
5655-61-8	Bornylacetat	n.n.	X	n.n.	n.n.
112-44-7	Undecanal	n.n.	X	n.n.	n.n.
101-39-3	α-Methylzimtaldehyd	n.n.	X	n.n.	n.n.
97-53-0	Eugenol	Spuren	Spuren	X	X
77-83-8	Ethyl-2,3-epoxy-3-phenylbutyrat	n.n.	X	X	X
2050-08-0	Amylsalicylat	n.n.	X	?	?
101-86-0	α-Hexylzimtaldehyd	Spuren	Spuren	n.n.	n.n.

X detektiert

? unsicher wahrgenommen

n.n. nicht nachweisbar

<sup>a</sup> Messung nach der in Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Methode

<sup>b</sup> Messung des Kerzenwaxes wie in 3.6.4 beschrieben

Die Unterschiede bei den GC-MS Ergebnissen lassen darauf schließen, dass vermutlich nicht alle Duftstoffe bei dieser Kerze homogen im Wachs verteilt waren. Da sowohl mittels GC-MS als auch über die GC-O nicht alle Geruchssubstanzen mit nur einer Methode detektiert werden konnten, sollten beide Ergebnisse (GC-MS und GC-O) betrachtet werden.

## 4.2 Sensorische Bewertung von bedufteten Produkten

In diesem Teilbereich der Arbeit stand die Identifikation der emittierten Geruchsstoffe im Vordergrund. Duftstoffe werden häufig nur in geringen Mengen, aber in großer Vielzahl eingesetzt. Konsumenten können einen sehr nahen und oftmals direkten Kontakt zu den Produkten haben, wie es bei vielen der getesteten Produkte der Fall war. Auch die Autodüfte, bei denen auf die Kontaktvermeidung hingewiesen wird, sind dafür gedacht, in der Nähe der Personen in dem kleinen Innenraum Auto (geringes Verteilungsvolumen [4]) zu hängen. Daher wurde für die Untersuchung der Duftprodukte das statische System „Exsikkator“ gewählt. Es sollte gezeigt werden, wie viele und welche der möglichen Substanzen bei duftstoffhaltigen Konsumgütern überhaupt relevant sind.

Die GC-O wurde zur Ergänzung der VOC-Analytik mittels GC-MS durchgeführt. Es konnten mit der angewandten Methode einige geruchsrelevante zusätzliche Substanzen wahrgenommen werden, die dann anschließend auch im Spurenbereich gefunden und identifiziert werden konnten. Aufgrund der teilweise sehr geringen Konzentrationen der volatilen Fraktion der Geruchsstoffe war es nicht möglich, alle Substanzen per GC-MS nachzuweisen. Bei einigen möglicherweise geruchsaktiven Substanzen stießen aber auch die Prüfer bei der sensorischen Analyse an ihre Grenzen. So konnten ebenfalls nicht alle Geruchsstoffe, die mittels GC-MS identifiziert wurden, mittels GC-O detektiert werden. Dies kann zum Beispiel daran gelegen haben, dass die Substanzen unterhalb der Geruchsschwelle präsent waren. Weitere Gründe können die große Substanzanzahl mit sogar teils ähnlicher Geruchsart sein und deren möglichst schneller Unterscheidung während des Abriechens.

Aufgrund der genannten Aspekte empfiehlt es sich daher, für den Nachweis der geruchsrelevanten Substanzen in dem Duftstoffbereich beide Messmethoden (gängige VOC-Analyse und sensorische Analyse) zu verwenden. In Summe konnten etwa 300 Geruchsstoffe in allen untersuchten Produkten identifiziert werden [112]. Manche Geruchsstoffe konnten erst durch Zusatzversuche, um die Nachweisgrenze der GC-MS-Analytik zu erreichen, detektiert werden, so dass die sensorische Analyse hier teilweise mit weniger Aufwand verbunden war. Die GC-O konnte außerdem bei der Suche nach geruchsaktiven Zielsubstanzen wie die EU-Allergene sinnvoll angewandt werden [112]. Die Studie der duftstoffhaltigen Produkte kann daher als Ansatz betrachtet werden, sensorische Messungen bei der Untersuchung der Emissionen von duftenden Konsumgütern miteinzubeziehen. Im Folgenden wird auf die Ergebnisse der Untersuchungen genauer eingegangen.

#### 4.2.1 Produktinformation

Bei keinem der untersuchten Produkte aus der Gruppe der Kerzen und Duftdrucke waren die enthaltenden Substanzen auf der Verpackung gekennzeichnet. Auf der Verpackung der Seife O-7 waren nur einige Inhaltsstoffe aufgeführt. Die Sammelbezeichnung „Parfüm“ und die Allergene Farnesol, Geraniol und Linalool waren genannt, welche auch mit der Exsikkatormethode nachgewiesen werden konnten (Farnesol und Geraniol im Spurenbereich, Linalool in hohen Konzentrationen). Als weiteres EU-Allergen kam Limonen vor.

Der Autobedufter O-4 trug den Warnhinweis „Kontakt mit jeglichen Oberflächen vermeiden“ und „darf nicht in die Hände von Kindern gelangen“. Außerdem standen Sicherheitssätze und einige Verbindungen wie die EU-Allergene  $\alpha$ -Hexylzimaldehyd, Cumarin, Eugenol, Hydroxycitronellal, Isomethyl- $\alpha$ -Ionon und Lilial auf der Verpackung, wobei Hydroxycitronellal bei den emittierten Substanzen auch im Spurenbereich nicht gefunden werden konnte. Insgesamt konnten bei O-4 inklusive Cumarin (nur in Spuren detektiert) 14 EU-Allergene charakterisiert werden (s. Abschnitt 4.2.6).

Eine weitere Information, die erhalten werden konnte, war die Geruchsart des Produktes. Wenn ein Geruch bekannt ist, kann dies die Geruchswahrnehmung beeinflussen [113]. Ein ähnlicher Effekt konnte auch bei der Geruchsbewertung der Duftprodukte bezüglich des beschriebenen Geruchscharakters beobachtet werden. Bei einigen Substanzen änderte sich die Erwartungshaltung der Probanden. Beispielsweise versuchten sie der fruchtig riechenden Verbindung Ethyl-2-methylbutyrat eine passende Geruchsart zuzuordnen, wenn das Produkt bzw. der Gesamtgeruch bekannt war. Bei der Mango-Mandarinenkerze (K-5) wurde der Peak als mandarinenartig, bei den Produkten mit Apfelgeruch (P-16, K-1) als typisch apfelartig und sowohl bei dem Weintrauben-Duftdruck (P-3) als auch bei dem lilafarbenen Highlighter (O-8) als weintraubenartig beschrieben.

#### 4.2.2 Hauptkomponenten

Tabelle 15 zeigt die emittierten geruchsaktiven Substanzen in einer Konzentration über  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , welche in mindestens 10 Produkten der 44 bewerteten Produkte enthalten waren. Es wurden die als mögliche Duftstoffe (kategorisiert als Duft- oder Aromastoff, natürliche Substanz oder Lösungsmittel) gelisteten Substanzen betrachtet [28, 53, 114]. Die nach der SCSS Stellungnahme [58] als Kontaktallergene eingestufte Substanzen sind ebenfalls gekennzeichnet.



Die Substanzen wurden mittels GC-MS identifiziert und quantifiziert. Es wurde festgelegt, dass bei den Duftkerzen und den sonstigen bedufteten Produkten die Verbindungen in mindestens zwei Messungen über  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  liegen sollten, beispielsweise vor Anzünden und nach Anzünden der Kerze. Bei den Printprodukten erhöhten sich nach der Reibung (Aktivierung) die Konzentrationen der Substanzen erheblich, daher waren die Messungen nach der Reibung relevant (identifizierte Substanzen über  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

**Tabelle 15:** Hauptkomponenten in  $\geq 10$  Produkten ( $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )

CAS-Nr.	Substanz	Geruchsbeschreibung <sup>a</sup>	Produktanzahl
64-17-5	Ethanol	alkoholisch	22
67-64-1	Aceton	lösungsmittelartig	39
71-23-8	n-Propanol	alkoholisch	18
64-19-7	Essigsäure	sauer, essigartig	26
71-36-3	n-Butanol	malzig	11
110-62-3	n-Pentanal	stechend, grün	14
108-88-3	Toluol <sup>b</sup>	charakteristisch	39
66-25-1	n-Hexanal	grün	36
123-86-4	n-Butylacetat	Banane, grün	14
1330-20-7	m,p-Xylol	süß, lösungsmittelartig	17
100-42-5	Styrol	plastikartig	17
111-71-7	n-Heptanal	grün, seifig	14
80-56-8	$\alpha$ -Pinen <sup>c</sup>	holzig, terpenartig	30
79-92-5	Camphen	holzig	15
100-52-7	Benzaldehyd <sup>c</sup>	Bittermandel	40
18172-67-3	$\beta$ -Pinen <sup>c</sup>	holzig, terpenartig	20
123-35-3	Myrcen <sup>d</sup>	würzig	23
98-83-9	$\alpha$ -Methylstyrol <sup>b</sup>	stechend, plastikartig	10
110-93-0	6-Methyl-5-hepten-2-on	nussig, grün	25
108-95-2	Phenol	antiseptisch	11
124-13-0	n-Octanal	zitronig, seifig	29
498-15-7	3-Caren	terpenartig	16
99-87-6	p-Cymol	zitronig, terpenartig	16
470-82-6	Eucalyptol <sup>e</sup>	minzig, campherartig	10
5989-27-5	Limonen <sup>d</sup>	citrusartig, orange	42
104-76-7	2-Ethyl-1-hexanol	kreideartig	20
100-51-6	Benzylalkohol <sup>d</sup>	floral	13
98-86-2	Acetophenon	charakteristisch, floral	29
18479-58-8	Dihydromyrcenol <sup>f</sup>	zitronig	11
1195-32-0	p, $\alpha$ -Dimethylstyrol	stechend, plastikartig	11
78-70-6	Linalool <sup>d</sup>	floral	25
124-19-6	n-Nonanal	citrusartig, seifig	35

**Fortsetzung Tabelle 15:** Hauptkomponenten in  $\geq 10$  Produkten ( $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )

CAS-Nr.	Substanz	Geruchsbeschreibung <sup>a</sup>	Produktanzahl
60-12-8	2-Phenylethanol <sup>f</sup>	rosenartig, Honig	13
140-11-4	Benzylacetat <sup>f</sup>	floral	21
98-55-5	$\alpha$ -Terpineol <sup>c</sup>	fliederartig	15
112-31-2	n-Decanal <sup>f</sup>	floral, zitronenartig	28
541-02-6	Decamethylcyclopentasiloxan	schwach (in höherer Konzentration)	28
1117-61-9	$\beta$ -Citronellol <sup>d</sup>	floral	11
115-95-7	Linalylacetat <sup>c</sup>	floral, lavendelartig	16
104-55-2	Zimtaldehyd <sup>d</sup>	zimtartig	10
84-66-2	Diethylphthalat	schwach (in höherer Konzentration)	10

<sup>a</sup> Beschreibung gemäß [28, 97] ausgewählt und durch Probanden am ODP bestätigt

<sup>b</sup> nicht als typischer Riechstoff gelistet

<sup>c</sup> nach dem SCCS [58] als Kontaktallergen gelistet

<sup>d</sup> nach dem SCCS [58] als Kontaktallergen gelistet und EU-reguliertes Kontaktallergen

<sup>e</sup> nach dem SCCS [58] unklar, bisher nicht genügend Daten vorhanden

<sup>f</sup> nach dem SCCS [58] als mögliches Kontaktallergen gelistet

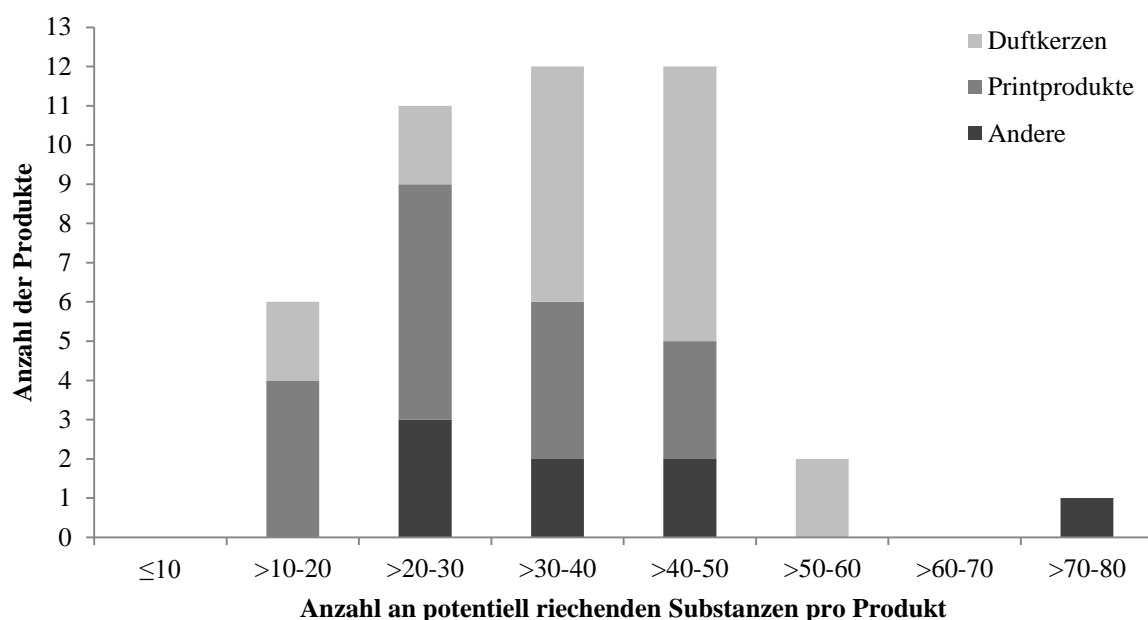
Limonen war die Verbindung, die bei den Duftprodukten am meisten zu finden war. Andere Terpene wie  $\alpha$ -Pinen oder  $\beta$ -Pinen kamen ebenfalls recht häufig vor. In anderen Studien von bedufteten Konsumgütern, wie in der Studie von Steinemann et al. [9], waren Terpene ebenfalls sehr oft präsent. Auffällig war bei den Messungen, dass p-Cumol, Limonen und Eucalyptol oftmals zusammen auftraten. Auch die Substanzen mit ähnlichem rosenartigen Geruch wurden zumeist zusammen detektiert: Linalool, Nonanal und 2-Phenylethanol. Ethanol und Aceton waren typische Lösungsmittel in allen Produkten. Propanol, Pentanal und  $\alpha$ -Methylstyrol wurden vor allem in den Printprodukten gefunden.

Bei dem recht häufig vorgekommenen Linalylacetat (in 7 Duftkerzen, 6 Printprodukte, 3 anderen bedufteten Produkten detektiert), wie auch bei Limonen und Linalool, ist zu beachten, dass die Substanzen an der Luft oxidieren können und das allergene Potential der Substanzen im oxidierten Zustand steigen kann [115].

Insgesamt wurden 41 potentiell riechende Substanzen nachgewiesen, die in über  $\geq 10$  Produkten enthalten waren. Es konnten aber über 300 Substanzen identifiziert bzw. unsicher (wenn keine Referenzsubstanz vorhanden war) identifiziert werden. Von diesen Substanzen kamen ca. 40 % der Verbindungen nur einmal bei allen getesteten Produkten vor. Anhand der großen Anzahl an Einzelverbindungen wird die große Bandbreite eingesetzter Duftstoffe verdeutlicht. Wie in Tabelle 15 dargestellt, gibt es im Vergleich zu der Vielzahl an Substanzen nur recht wenige Verbindungen, die in wenigstens 10 Produkten festgestellt werden konnten.

Bei der Aufteilung in Produktgruppen konnten in jeder Produktgruppe zwischen rund 155-185 Einzelsubstanzen mit einem totalen Vorkommen der Duftstoffe von etwa 300 (andere Produkte), 500 (Duftdrucke) bis hin zu knapp über 700 (Duftkerzen) festgestellt werden. Bei den Duftkerzen wurden die meisten Substanzen identifiziert. Im Vergleich mit den anderen Produkten enthielten sie aber prozentual gesehen die wenigsten Substanzen, die nur in einem Produkt vorkamen.

Mit der durchgeführten Messmethodik konnten im Mittel 34 Duftstoffe pro Produkt festgestellt werden. Die Anzahl war deutlich produktabhängig (14 Verbindungen für P-11 und 72 für O-4). Abbildung 20 zeigt das Vorkommen (Anzahl) der Geruchsstoffe (potentiell riechenden Substanzen nach [28, 53, 114]) in den einzelnen Produkten.



**Abbildung 20:** Vorkommen der Geruchssubstanzen in den 44 untersuchten Produkten (19 Duftkerzen, 17 Printprodukte, 8 Andere). Die einzelnen Produktgruppen werden als gestapelte Balken dargestellt (beispielsweise wurden bei 4 Printprodukten und 2 Duftkerzen je >10-20 Geruchssubstanzen identifiziert).

Die GC-O war dabei als Ergänzung der VOC-Messung mittels GC-MS zu verstehen, um wichtige geruchsaktive Verbindungen zu erfassen. Gerade im Spurenbereich konnten mittels GC-O noch weitere Substanzen detektiert werden. Es konnte jedoch aufgrund der teilweise sehr geringen Konzentration der Verbindungen nicht immer eine Identifizierung mittels GC-MS und GC-O stattfinden.

Die Ergebnisse der einzelnen Produktgruppen werden in den nächsten Abschnitten im Detail erläutert.

### 4.2.3 Duftkerzen

Die Duftkerzen emittierten kontinuierlich eine recht breite Palette an Duftstoffen. Typische Verbindungen waren Terpene wie Limonen (z. B. natürlich in der Schale von Citrusfrüchten enthalten), Linalool (z. B. in Lavendel und Palisander enthalten) und Eugenol (z. B. Inhaltsstoff von Nelken und anderen Gewürzen) [1]. Häufig wurden auch Zimtaldehyd, Myrcen, Nonanal, 2-Methyl-2-hepten-6-on, Hexylacetat und Benzaldehyd nachgewiesen.

Von allen untersuchten Duftprodukten emittierten die Kerzen die höchste Anzahl an geruchsaktiven Substanzen. Es konnten 185 mögliche Geruchsstoffe identifiziert (inklusive der unsicher identifizierten Substanzen ohne Referenzsubstanz) werden. Im Mittel konnten pro Kerze 37 Substanzen in einer Konzentration über  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nachgewiesen werden. Dabei schwankten die Werte zwischen 14 und 51 Verbindungen. Die Duftkerze „Meeresbrise“ (K-7) war die Kerze mit etwas geringerem Wachsgewicht als die anderen Teelichter und noch auch im Vergleich zu den anderen Kerzen etwas schwächer. Generell konnten bei den vanilleartigen oder ähnlich riechenden Kerzen am wenigsten Substanzen detektiert werden, wohingegen bei den Kerzen mit fruchtigen oder blumigen Gerüchen oftmals deutlich mehr Substanzen festzustellen waren, was an der Verwendung verschiedener (ätherischer) Öle liegen könnte. So wurden bei den Kerzen mit Geruch nach „Kirsche“ (K-18/19), „Lavendel“ (K-8) und „Mango-Mandarine“ (K-5) rund 50 Duftstoffe identifiziert. Auch die TVOC-Werte waren bei den Kerzen teils höher als bei den Vanille-Kerzen, was vor allem aus der erhöhten Konzentration der Duftstoffe resultierte. Bei den Messungen des warmen Wachs wurden teilweise etwas höhere Konzentrationen an VOCs emittiert, die bei einer etwas längeren Brenndauer oder bei einer kontinuierlichen Bewertung während des Brennzustandes vielleicht zu deutlicheren Unterschieden geführt hätten. Insgesamt konnten aber bei den noch warmen Kerzen nur selten zusätzliche Substanzen festgestellt werden. Bei den Geruchsmessungen ergab sich kein deutlicher Unterschied, ob das Kerzenwachs noch warm oder erkaltet war. Selten wurden noch mögliche Substanzen aus dem Verbrennungsprozess (BTEX-Aromaten) detektiert.

Tabelle 16 zeigt einige Substanzen der drei untersuchten Kerzen mit Geruch nach Baumwolle (K-15-17) verschiedener Farben aus der gleichen Verpackung im Vergleich. Wie erwähnt, wurden für die statistische Auswertung, um möglichst unterschiedliche Kerzen zu betrachten, die Ergebnisse der Kerzen zusammengefasst. Mit einem X sind die Substanzen gekennzeichnet, die mittels GC-MS nachgewiesen werden konnten, wobei diese auch mittels GC-O detektiert werden konnten.

**Tabelle 16:** Kerzen-Unterschiede (K-15-17)

CAS-Nr.	Identifizierte Substanz	Detektion (GC-MS)		
		K-15 weiß	K-16 hellblau	K-17 dunkelblau
66-25-1	n-Hexanal	Spuren	Spuren	X
928-96-1	cis-3-Hexen-1-ol	? <sup>a</sup>	? <sup>a</sup>	X
24851-98-7	Methyldihydrojasmonat	X	X	Spuren

X per GC-MS nachgewiesen, wie die Spurensubstanzen auch geruchlich wahrnehmbar

<sup>a</sup>unsicher mittels GC-O wahrgenommen, Geruchsart nicht bestimmbar

Die Konzentrationen der emittierten Duftstoffe waren miteinander vergleichbar. Dennoch konnten die Substanzen n-Hexanal, cis-3-Hexen-1-ol und Methyldihydrojasmonat nicht in allen Kerzen identifiziert und quantifiziert werden. Sie konnten jedoch geruchlich mittels GC-O wahrgenommen werden. Daraufhin wurde gezielt nach den Substanzen im Spurenbereich gesucht und sie konnten im GC-MS-Chromatogramm teils detektiert werden. Dieses Beispiel zeigt, dass die Duftstoffe nicht unbedingt homogen im Produkt verteilt sind bzw. die Duftstoffe auch nicht immer gleichmäßig emittiert werden müssen. Außerdem kann es vorkommen, dass sich bei der Produktion der Kerzen Mengenunterschiede ergeben haben. Insofern ist es manchmal schwierig, die geruchsbestimmenden Substanzen ohne eine sensorische Betrachtung oder Analytik zu detektieren, wenn eine Aussage über die emittierten Substanzen getroffen werden soll.

In einem weiteren Beispiel wurden untersuchte Vanillekerzen miteinander verglichen, die vom gleichen Hersteller stammten. Der vanilleartige Geruchseindruck war bei beiden Kerzen deutlich. In der natürlichen Vanille können mehr als 100 Substanzen enthalten sein [10], bei den untersuchten Kerzen ließ sich der Geruch auf einige wenige Geruchssubstanzen zurückführen. Die dargestellten Substanzen (Konzentration  $\geq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sind die, welche bei beiden Kerzen am intensivsten am Geruchsport wahrgenommen wurden und vorwiegend zu dem Hauptgeruch beitrugen (s. auch Abbildung 24). Mit einem X sind die Substanzen gekennzeichnet, die mittels GC-MS nachgewiesen werden konnten.

**Tabelle 17:** Vergleich der beiden Vanillekerzen

CAS-Nr.	Intensivste empfundene Substanzen	Geruchsbeschreibung	RT	Detektion	
			(GC-O) [min]	(GC-MS) K-9	K-10
123-11-5	p-Anisaldehyd	anisartig	19.5	X	X
104-61-0	$\gamma$ -Nonalacton	kokosartig	22.4	X	X
121-32-4	Ethylvanillin	süß, vanilleartig	25.3	X	X <sup>a</sup>
706-14-9	$\gamma$ -Decalacton	süß, kokosartig	25.5	X	X <sup>a</sup>

X per GC-MS nachgewiesen, geruchlich wahrnehmbar

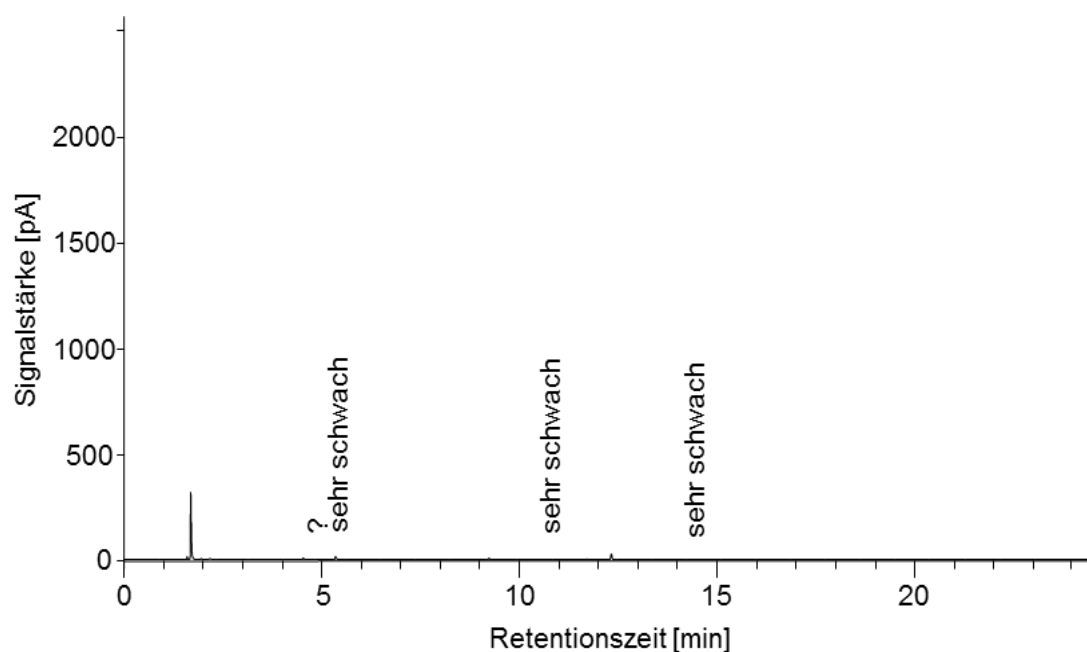
<sup>a</sup>nur geringe Konzentration, geruchlich deutlich mittels GC-O wahrnehmbar (ähnlicher Geruch)

Ethylvanillin und Decalacton waren geruchlich nicht eindeutig zu unterscheiden, da der Vanillegeruch länger wahrnehmbar war. Das Beispiel zeigt, dass es zu empfehlen ist, beide Messmethoden, die chemisch-instrumentelle und die sensorische Methode, zu betrachten.

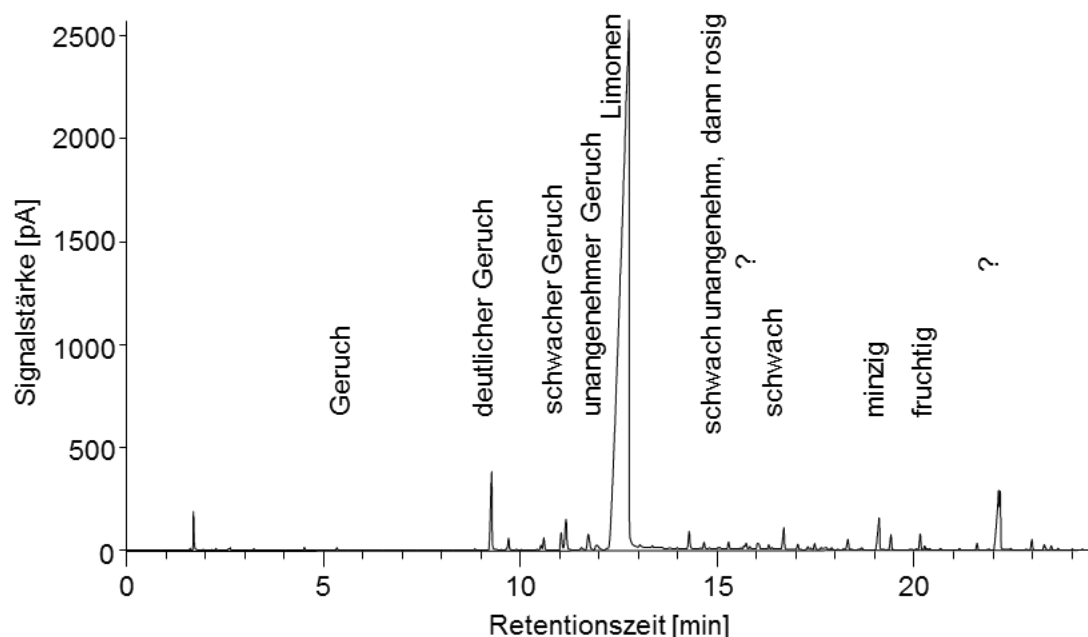
#### 4.2.4 Beduftete Printprodukte

Charakteristische Substanzen, die den Geruch verursachen, konnten mittels GC-O und GC-MS identifiziert werden. Bevor die beduftete Fläche durch Reibung aktiviert wurde, waren die Duftstoffe nur in geringer Konzentration nachweisbar. Mittels GC-O konnten die Substanzen maximal sehr schwach wahrgenommen werden.

Die folgenden Abbildungen zeigen dies am Beispiel von P-13 (Postkarte mit zitronigem Geruch).



**Abbildung 21:** GC-O-FID-Chromatogramm (Ausschnitt) von P-13 vor der Reibung an der Oberfläche



**Abbildung 22:** GC-O-FID-Chromatogramm (Ausschnitt) von P-13 nach der Reibung an der Oberfläche (Aktivierung)

Nach Aktivierung wurden in dieser Produktgruppe insgesamt 155 gelistete Duftstoffe (Konzentration  $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) identifiziert. Dabei konnten einige Spurensubstanzen detektiert werden, die zwar geruchsaktiv, aber eher nicht geruchsbestimmend für den Produktgeruch waren. Teilweise war auch die Anzahl nicht identifizierbarer Terpene recht hoch. Für die Verkapselung werden oftmals ätherische Öle verwendet, was eine Begründung sein könnte [12, 116]. Im Mittel konnten bei den Duftdrucken etwa 30 Substanzen nachgewiesen und quantifiziert werden. Dabei waren aber bei P-11, der Probe mit der geringsten Anzahl an Substanzen (16 Substanzen), über die GC-O weitere geruchsbestimmende Substanzen wahrnehmbar. Den Geruch nach Himbeeren bestimmten vor allem  $\beta$ -Damascon, Isomethyl- $\alpha$ -Ionon und  $\beta$ -Ionon, welche selbst im Spurenbereich nicht eindeutig identifizierbar waren. Daher wurde das Duftprodukt als Zusatzversuch in der Mikrokammer vermessen (s. Abschnitt 3.5.1 und 4.1.4). Dort konnten die Substanzen per GC-MS bestätigt werden. Dieses Beispiel zeigt, wie sinnvoll eine zusätzliche sensorische Analyse sein kann, um wichtige geruchsbestimmende Substanzen zu erfassen.

Bei einigen Produkten waren die geruchsbestimmenden Substanzen nur auf wenige Duftstoffe zurückzuführen. Tabelle 18 zeigt die untersuchten Kalenderblätter, bei denen dies der Fall war. Die Auswahl erfolgte anhand der Bestimmung mittels GC-O und den Konzentrationsunterschieden zwischen ungeriebener und geriebener Oberfläche.

**Tabelle 18:** Vermutliche Hauptsubstanzen in einigen Kalenderblättern

Produkt	Geruchsart	CAS-Nr.	vermutliche Hauptsubstanz
P-1	Rosen	60-12-8	2-Phenylethanol
		1117-61-9	(+)-b-Citronellol
		105-87-3	Geranylacetat
P-2	Bananen	123-92-2	iso-Pentylacetat
		624-41-9	2-Methylbutylacetat
		540-18-1	Buttersäurepentylester
		27625-35-0	3-Methylbutyl-2-methylbutyrat
		2445-78-5	2-Methylbutyl-2-methylbutyrat
		659-70-1	3-Methylbutylisovalereat
		108-64-5	n-Amylisovalerat
P-3	Weintrauben	7452-79-1	Ethyl-2-methylbutyrat
P-5	Kamille	470-82-6	Eucalyptol
		1195-79-5	Fenchon? <sup>a</sup>
		546-80-5	$\alpha$ -Thujon
		464-49-3	Campher
		14073-97-3, 89-80-5	Menthon
		124-76-5	Isoborneol
P-7	Thymian	79-92-5	Camphen
		99-85-4	$\gamma$ -Terpinen
		7785-53-7	$\alpha$ -Terpineol
		89-83-8	Thymol
P-9	Kirschblüte	39255-32-8	Ethyl-2-methylvalerat
		78-69-3	Tetrahydrolinalool
P-11	Himbeere	23726-93-4	$\beta$ -Damascon <sup>b</sup>
		127-51-5	Isomethyl- $\alpha$ -Ionon <sup>b</sup>
		14901-07-6	$\beta$ -Ionon <sup>b</sup>
P-12	Orange	5989-27-5	Limonen
		2244-16-8	Carvon

<sup>a</sup> Überlagerung möglich<sup>b</sup> per GC-O nachgewiesen (s. Abbildung 19)



#### 4.2.5 Sonstige beduftete Produkte

Bei den sonstigen Produkten waren die VOC-Konzentrationen im Vergleich zu den Kerzen und den Printprodukten in den meisten Fällen deutlich höher. Die Hauptkomponenten ( $\geq 50\%$ ;  $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) waren hier Acetophenon, Benzylacetat, Benzylalkohol, Benzaldehyd, Decanal, Hexanal, Limonen, Linalool, 6-Methyl-5-hepten-2-on und Nonanal. Außerdem wurden die typischen Lösungsmittel Ethanol, Aceton, Essigsäure und Toluol, sowie die Trägersubstanzen Decamethylcyclopentasiloxan und Diethylphthalat emittiert. Der Autoduft O-4 (Neuwagen) war das Produkt mit den meisten identifizierten volatilen Substanzen. Es konnten 72 Substanzen gezählt werden, wovon 16 Substanzen bezogen auf alle 44 untersuchten Produkte nur in diesem Produkt vorkamen. Bei dem anderen Autoduft mit Popcorn-Geruch O-5 wurden nur 32 Verbindungen (10 davon ausschließlich in diesem Produkt) detektiert.

Am wenigsten Substanzen konnten bei den Räucherstäbchen mit nur 22 Verbindungen festgestellt werden. Allerdings wurden diese im Exsikkator nicht angezündet (Aktivierung).

Insgesamt wurden in dieser Gruppe 171 Duftstoffe (37 Substanzen im Mittel) in einer Konzentration über  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nachgewiesen.

#### 4.2.6 Allergene Substanzen

Es sollte untersucht werden, inwiefern sich die GC-O eignet, bestimmte Zielsubstanzen zu detektieren. Der Fokus wurde dafür auf die EU-regulierten 26 Kontaktallergene gelegt (für weitere Allergene s. Tabelle 15). Insgesamt wurden 18 der 26 Kontaktallergene in den 44 unterschiedlichen getesteten bedufteten Produkten identifiziert, wobei Anisalkohol und Farnesol nur in Spuren nachgewiesen wurden. Die Moosextrakte und sechs weitere Substanzen konnten nicht detektiert werden, was ebenfalls mit anderen Untersuchungen übereinstimmt [55, 61]. Wie bereits in Abschnitt 4.2.1 erwähnt, wurde Hydroxycitronellal nicht detektiert, obwohl die Substanz auf der Verpackung (O-4) aufgeführt war. Dies kann zum Beispiel daran gelegen haben, dass die Substanz in sehr geringer Konzentration emittiert und somit nicht erfasst wurde. Da der Geruch unspezifisch (floral) ist, konnte die Substanz auch nicht eindeutig mittels GC-O charakterisiert werden.

In Tabelle 19 ist das Vorkommen der Substanzen dargestellt. Die Zahl in den Spalten gibt die Anzahl der Produkte an, bei denen die Verbindungen nachgewiesen wurden (GC-MS und GC-O). In Klammern ist die Anzahl der untersuchten Produkte angegeben.

**Tabelle 19:** Relevanz der 26 EU-regulierten allergenen Substanzen

Substanz	CAS-Nr.	Geruchs- beschreibung <sup>a</sup>	Kerzen (19)	Duftdrucke (17)	Andere (8)
$\alpha$ -Amylzimtaldehyd	122-40-7	floral	1	-	-
$\alpha$ -Amyl-Zimtalkohol	101-85-9	würzig, floral		nicht detektiert	
$\alpha$ -Hexylzimtaldehyd	101-86-0	floral	2 <sup>b</sup>	-	1
Anisalkohol	105-13-5	süß, puderartig	1 <sup>b</sup>	-	-
Baummoos-Extrakt	90028-67-4	holzig		nicht detektiert	
Benzylalkohol	100-51-6	floral	6	3	4
Benzylbenzoat	120-51-4	balsamisch	3	-	1
Benzylsalicylat	118-58-1	balsamisch			1
Benzyl-Zimtamat	103-41-3	balsamisch, würzig		nicht detektiert	
Citral	106-26-3; 141-27-5	zitronig	4	-	1
Citronellol	1117-61-9	floral	6	3	2
Cumarin	91-64-5	süß, heuartig	3	1 <sup>c</sup>	1 <sup>d</sup>
Eichenmoosextrakt	90028-68-5	charakteristisch		nicht detektiert	
Eugenol	97-53-0	würzig, nelkenartig	6 <sup>d</sup>	2 <sup>c</sup>	2
Farnesol	4602-84-0	floral			1 <sup>b</sup>
Geraniol	106-24-1; 106-25-2	rosenartig	3	1	2
Hydroxycitronellal	107-75-5	floral, süß		nicht detektiert	
Isoeugenol	97-54-1	würzig, nelkenartig		nicht detektiert	
Isomethyl- $\alpha$ -Ionon	127-51-5	floral	4	1 <sup>c</sup>	2
Lilial	80-54-6	floral	2	1	1
Limonen	5989-27-5	zitronig	18	16	8
Linalool	78-70-6	zitronig, floral, rosenartig	14	5	6
Lyrall	31906-04-4	grün		nicht detektiert	
Methyl-2-octynoat	111-12-6	green	-	-	2
Zimtaldehyd	104-55-2	würzig, zimtartig	8	1	1
Zimtalkohol	104-54-1	würzig, zimtartig		nicht detektiert	

<sup>a</sup> Beschreibung gemäß [28, 114] ausgewählt und durch Probanden am ODP bestätigt<sup>b</sup> konnte nur in Spuren per GC-MS nachgewiesen werden<sup>c</sup> nur per GC-O nachgewiesen<sup>d</sup> konnte in weiteren Produkten nachgewiesen werden (geruchlich und in Spuren per GC-MS)

Zusammenfassend konnten in über 20 % der Produkte Benzylalkohol, Zimtaldehyd, Citronellol, Eugenol, Linalool und Limonen nachgewiesen werden. In anderen Untersuchungen von Duftprodukten sind auch Citral und Geraniol recht typische Substanzen [55]. Neben der typischen Anwendung als Geruchsstoff wird Benzylalkohol als Lösungsmittel eingesetzt [28], was das erhöhte Vorkommen in den Produkten erklären kann. Besonders häufig konnten

Limonen und Linalool nachgewiesen werden, wobei Limonen sogar in fast 100 % der Produkte in einer Konzentration über 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  vorkam (außer bei P-1 und C-2). Die beiden Substanzen wurden auch in anderen Studien am häufigsten detektiert [61]. Obwohl es schwierig ist, Konzentrationen im statischen System anzugeben (s. Abschnitt 4.2.7), kann gesagt werden, dass die beiden Substanzen auch im Vergleich zu den anderen Substanzen nur selten im Spurenbereich nachgewiesen wurden. Citral, Cumarin, Isomethyl- $\alpha$ -Ionon, Zimtaldehyd und Eugenol hingegen kamen oftmals nur in Spuren oder geringen Konzentrationen vor.

Methyl-2-octynoat war das einzige identifizierte Kontaktallergen mit starkem Hautreizungspotential. Die Verbindung wurde in O-4 und O-3 detektiert, dort zusammen mit Limonen, Linalool und Benzylalkohol. Die anderen Allergene, die hauptsächlich vorkamen, waren nur schwach bis moderat (Zimtaldehyd) reizend. Bei manchen Verbindungen wie Geraniol, Limonen und Linalool wirken jedoch die Oxidationsprodukte eher allergisierend [62, 115, 117, 118]. So konnte bei den Duftdrucken P-14/15, P-4 und P-10 beispielsweise Linalooloxid zusammen mit Linalool festgestellt werden, genauso wie für O-4, O-6 und O-7. Die Verbindung ist zwar auch ein aus racemischen Linalool hergestellter Duftstoff [27], kann aber ebenfalls ein Reaktionsprodukt durch Autooxidation von Linalool sein, wobei für das allergene Potential zunächst die Hydroperoxide von Bedeutung sind [115, 117]. Linalooloxid könnte jedoch auch durch die heißen Temperaturen im Thermodesorber entstanden sein. In sechs Produkten, die vor allem citrus-/orangenartig rochen, konnte auch Carvon, ein Oxidationsprodukt von Limonen [118], identifiziert und wahrgenommen werden. Die Verbindung wird jedoch auch als Duftstoff verwendet und ist in vielen ätherischen Ölen enthalten [28].

Generell konnten bis zu sieben der Kontaktallergene bei den Kerzen identifiziert werden. Dies war der Fall für K-4, K-6 und K-20. Bei K-2 wurde Limonen nur in Spuren identifiziert, bei K-9/10 und bei O-5 war die Substanz das einzige der 26 EU-Allergene. Bei sieben der Printprodukte war dies ebenfalls der Fall (P-5 bis P-9, P-11 und P-16). Die höchste Anzahl an Allergenen war mit vier bei P-10 zu finden.

Bei den Autodüften O-4 und O-5 ergaben sich hinsichtlich der regulierten EU-Allergene recht große Unterschiede. So wurde bei O-5 nur Limonen identifiziert, bei O-4 die folgenden 14 Allergene:  $\alpha$ -Hexylzimtaldehyd,  $\beta$ -Citronellol, Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Benzylsalicylat, Cumarin (wahrgenommen am ODP und Spuren bei GC-MS), Eugenol, Geraniol, Isomethyl- $\alpha$ -Ionon, Lilial, Limonen, Linalool, Methyl-2-octynoat und Zimtaldehyd.

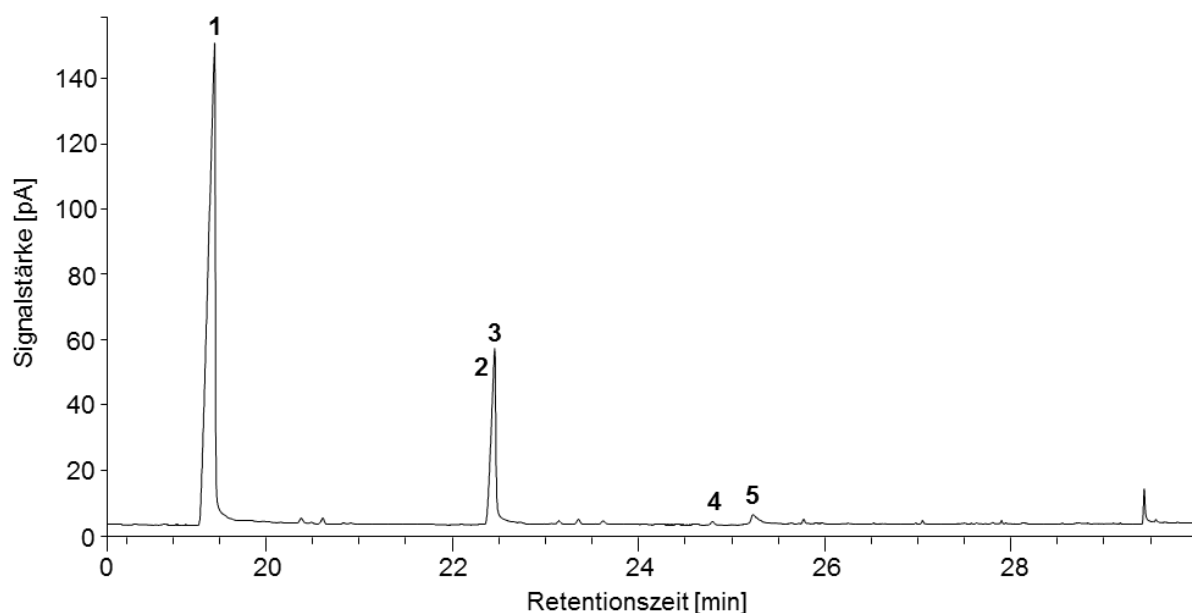
Die Substanzen  $\alpha$ -Hexylzimtaldehyd (detektiert in K-5, K-7 und O-4), Farnesol (detektiert in O-7) und Anisalkohol (detektiert in K-24) konnten aufgrund ihrer Geruchsart und wegen der

geringen Konzentration (Ausnahme O-4) eindeutig mittels GC-O nachgewiesen werden. Die Prüfer konnten bei den reinen Standards einen Geruch wahrnehmen, waren also nicht geruchsblind auf die Substanzen. Daher kann es sein, dass die Verbindungen durch den leichten Eigengeruch des GC-Gerätes, Müdigkeit der Probanden durch die späte Retentionszeit (z. B. Farnesol bei etwa 28 Minuten) oder aufgrund des Geruchsschwellenwertes nur unsicher wahrgenommen wurden.

Eugenol, Cumarin und Isomethyl- $\alpha$ -Ionon konnten bei den Duftdrucken nur über die Geruchsqualität und den passenden Retentionsindex am Geruchsport eindeutig identifiziert werden. Für einen Nachweis per GC-MS war die Konzentration zu gering. Besonders Eugenol konnte unter Zuhilfenahme der GC-O-Messungen bei sehr geringen Konzentrationen durch den auffälligen nelkenartigen Geruch in vielen weiteren Produkten identifiziert werden. Eugenol ist auch eine der Substanzen, für die keine Geruchsblindheit bekannt ist [27].

Zusammenfassend konnte Eugenol in 41% der gesamten Produkte und sogar in 74 % der Kerzen nachgewiesen werden.

Abbildung 23 zeigt einen Ausschnitt aus einem GC-O Chromatogramm der Kerze K-9 (Vanille). Bei der Kerze konnte Eugenol (2) nach 22,3 Minuten am ODP-Port wahrgenommen werden.



**Abbildung 23:** Ausschnitt eines GC-O-Chromatogrammes von der Vanille-Kerze K-9 (1: p-Anisaldehyd, 2: Eugenol, 3:  $\gamma$ -Nonalacton, 4: Ethylvanillin, 5:  $\gamma$ -Decalacton)

Nur bei den zusätzlichen Untersuchung des Wachses (s. Abschnitt 3.6.4 bzw. 4.1.7) war es mittels GC-MS möglich, Eugenol (22,3 min) in Spuren nachzuweisen. Geruchlich konnte Eugenol jedoch in allen Messungen nachgewiesen werden. Weitere identifizierte Substanzen

im Ausschnitt (Abbildung 23) waren p-Anisaldehyd (anisartig; 19,5 min),  $\gamma$ -Nonalacton (kokosartig; 22,5 min), Ethylvanillin (vanilleartig, süß; 25,3 min) und das süßlich riechende  $\gamma$ -Decalacton (25,5 min).

Die sensorische Analyse mittels GC-O konnte somit für ein Screening nach geruchsaktiven Zielsubstanzen angewandt werden.

#### 4.2.7 Einschränkungen

Eine Intensitätsbewertung aller Substanzen wurde bei den duftstoffhaltigen Produkten zur Vereinfachung nicht durchgeführt, um den Prüfern die Möglichkeit zu geben, sich eher auf die Wahrnehmung der Substanzen zu konzentrieren, da diese im Vordergrund stand. Die intensivsten Substanzen konnten daher nur nach dem Abriechnen („Posterior Intensity“-Methode) bei Bedarf bestimmt werden. Die differenzierte Konzentrations- und Intensitätsbetrachtung wäre aufgrund der Vielfalt der Substanzen auch nur begrenzt möglich gewesen.

Es wurden kaum Angaben zu den VOC-Konzentrationen gemacht, weil im Exsikkator kein kontrollierter Luftaustausch stattfindet und sich die quantitativen Ergebnisse nicht auf Innenräume übertragen lassen. Da Geruchssubstanzen bei den Produkten auch unter der instrumentellen Nachweisgrenze vorkommen können, konnten einige Substanzen nicht quantitativ erfasst werden. Es kann auch sein, dass die leichter flüchtigen Verbindungen im statischen System gegenüber den weniger flüchtigen angereichert werden oder dass sich einige Substanzen doch an der Glaswand des Exsikkators anlagern. Zusätzlich ist die Konzentration produktabhängig und das Alter sowie die stoffliche Zusammensetzung der Produkte, da sie im Handel erworben wurden und keine kompletten Inhaltsangaben vorhanden waren, nicht bekannt. Außerdem kann es an der Luft schon zur Oxidation einiger Substanzen kommen. Die Produkte gaben zudem sehr unterschiedlich die verschiedenen Duftstoffe an die Umgebung ab. Einige Produkte emittierten kontinuierlich, andere mussten aktiviert werden (hier war die Emission oftmals abhängig von der Länge und Art der Aktivierung).

Die Aufkonzentrierung zur besseren Detektion in dem statischen System „Exsikkator“ war bei den durchgeführten Messungen empfehlenswert, da die Substanzen an sich von Interesse waren. Im Falle der Allergene (selektive Detektion) war es wichtig, festzustellen, welche der Substanzen überhaupt vorhanden sind.

Mögliche Schwierigkeiten bei der sensorischen Analyse traten aufgrund der großen Anzahl an Geruchssubstanzen und deren schneller Unterscheidung auf. Überlagerungen, mögliche

Kreuzadaptationen, oder kurzzeitige Ermüdungserscheinungen könnten ebenfalls vorgekommen sein. Zusätzlich spielte die Atmung beim Schnüffeln eine große Rolle. So hat der Mensch eine Ruheatemfrequenz von 15 Atemzügen pro Minute mit der Dauer von 1 Sekunde [23], wobei durch das konzentrierte Abschnüffeln die Atemtechnik angepasst werden kann. Es kann dennoch sein, dass eine Substanz durch das Ein- und Ausatmen nicht wahrgenommen wurde.

Daher könnte eine Erhöhung der Probandenanzahl im Duftstoffbereich sinnvoll sein, wenn Einzelprodukte vertieft bewertet werden sollen. Um die co-eluierenden oder schlecht getrennten Peaks zu separieren, kann auch die Verwendung einer weiteren Säule mit anderen Trenneigenschaften zukünftig sinnvoll sein oder geruchsrelevante Teilbereiche genauer untersucht werden (z. B. mittels zweidimensionaler GC×GC-O [119]). Durch die notwendigen Wiederholungsmessungen muss allerdings auch der zusätzliche Mess- und Zeitaufwand beachtet werden.

### **4.3 Sensorische Bewertung von Produkten mit einem Störgeruch**

Die Methodik der GC-O wird vor allem im Lebensmittel- und Aromabereich eingesetzt, um Stör- oder Fehlgerüche aufzuklären. Diese Einsatzmöglichkeit wurde ebenfalls verwendet, um unangenehme Gerüche verschiedener Konsumgüter und Materialien sowie einiger Bauprodukte zu charakterisieren. Es sollte untersucht werden, ob die gewählte Analysetechnik (s. Abschnitt 3.4) auch für den eher klassischen Ansatz der GC-O anwendbar ist.

Die GC-O in Kombination mit den gängigen VOC-Messungen und anschließender Analyse per GC-MS erscheint eine geeignete Anwendungsmöglichkeit, ist aber produktabhängig. Die Geruchssubstanzen machen meist in der Mischung den Geruch aus und können vollkommen unterschiedlich miteinander interagieren (Abschnitt 2.3). Dennoch gelang es bei den getesteten Produkten vereinzelt den Störgeruch auf einige wenige Substanzen zurückzuführen, die manchmal nur im Spurenbereich gefunden werden konnten, geruchlich aber deutlich wahrnehmbar waren. Es konnten bei einigen Produkten Rückstände von Substanzen detektiert werden, die im Produktionsprozess eingesetzt worden sind und zu dem Störgeruch beitrugen.

Wenn das Ziel bei dem Screening nur die Identifikation der Störsubstanzen ist, so erscheint es ausreichend, wenn ein bis zwei an der GC-O trainierte und erfahrene Personen die Probe bewerten, vorausgesetzt, dass sie nicht für mögliche Substanzen „geruchsblind“ sind. Die Untersuchungsmethode im Exsikkator kann ähnlich wie bei der sensorischen Bewertung der bedufteten Produkte (Abschnitt 4.2) gewählt werden, um gezielt nach den Substanzen zu suchen. Bei der Aufklärung der Stör- und Fehlgerüche ist vor allem die Geruchsart der Einzelsubstanzen entscheidend und sollte daher immer mit dem Geruchseindruck des Gesamtproduktes verglichen werden. Zur Aufklärung der Gerüche können die Messungen im Exsikkator, aber auch in der Prüfkammer (Abschnitt 4.4) erfolgen, wenn der Geruch ausreichend wahrnehmbar ist. Eine Betrachtung der Intensität ist produktabhängig, kann jedoch in Einzelfällen nützlich sein, um die Substanzen herauszufinden, die am meisten zu dem Geruch beitragen oder um Geruchsunterschiede ähnlicher Produkte zu erklären.

### 4.3.1 Aufklärung von Stör- und Fehlgerüchen

In Tabelle 20 sind die detektierten Fehlgeruchssubstanzen in den untersuchten Produkten der Tabelle 9 dargestellt. Außerdem sind die untersuchten Bauprodukte B-2, B-6, B-7, B-8 und B-13 (s. Abschnitt 3.8.5, Tabelle 11) mitaufgeführt, da bei den Produkten ebenfalls nur einzelne oder wenige Verbindungen zum störenden Hauptgeruch beigetragen haben.

**Tabelle 20:** Charakterisierte Fehlgeruchsverbindungen von ausgewählten Produkten

CAS-Nr.	Substanzen	Geruchsbeschreibung	Produkte
<b>Ungesättigte Aldehyde</b>			
18829-55-5	trans-2-Heptenal	fettig, grün, unangenehm	F-3
2548-87-0	trans-2-Octenal	fettig, grün, unangenehm	F-3
18829-56-6	trans-2-Nonenal	fettig, grün, unangenehm	F-3, F-5
3913-81-3	trans-2-Decenal	fettig, grün, unangenehm	F-3
<b>Carbonsäuren</b>			
107-92-6	Butansäure	schweißig, beißend, ranzig	F-3
503-74-2	Isopentansäure	schweißig, beißend, ranzig	F-3
646-07-1	4-Methylvaleriansäure	schweißig, stechend	F-3
142-62-1	Hexansäure	schweißig, stechend	F-3
<b>Carbonsäureester<sup>b</sup></b>			
123-86-4	n-Butylacetat	fruchtig	F-4, F-12
105-54-4	Ethylbutyrat	fruchtig, apfelartig, ananasartig	F-12
7452-79-1	Ethyl-2-methylbutyrat	fruchtig	F-12
103-11-7	2-Ethylhexylacrylat	süßlich, stechend	B-2 <sup>a</sup>
<b>Naphthalin</b>			
91-20-3	Naphthalin und Derivate	naphthalinartig, mottenpulverartig, Teer	F-4, F-1, F-11, F-12, F-7, F-8, F-9
<b>Schwefelverbindungen</b>			
75-18-3	Dimethylsulfid	kohlartig	B-13 <sup>a</sup>
75-15-0	Schwefelkohlenstoff	faul, schwefelartig	F-1, F-13, B-6 <sup>a</sup> , B-7 <sup>a</sup> , B-8 <sup>a</sup>
3658-80-8	Dimethyltrisulfid	kohlartig	F-3, B-13 <sup>a</sup>
<b>Stickstoffverbindungen</b>			
99583-29-6	2-Acetyl-1-pyrrolin <sup>c</sup>	popcornartig, röstig	F-6, (F-16)
2687-91-4	1-Ethyl-2-pyrrolidon <sup>d</sup>	aminartig	F-15 <sup>c</sup>
<b>Stickstoff/Schwefel-Verbindung</b>			
95-16-9	Benzothiazol	aromatisch, gummiartig	B-2 <sup>a</sup> , B-6 <sup>a</sup> , B-7 <sup>a</sup> , B-8 <sup>a</sup>



**Fortsetzung Tabelle 20:** Charakterisierte Fehlgeruchsverbindungen von ausgewählten Produkten

CAS-Nr.	Substanzen	Geruchsbeschreibung	Produkte
<b>Weitere Verbindungen</b>			
100-40-3	4-Vinyl-1-cyclohexen (4-VCH)	stechend, leicht teppichartig	F-7, (F-8)
4994-16-5	4-Phenylcyclohexen (4-PCH)	stechend, „neuer Teppich“	F-7, F-8, F-9
106-35-4	3-Heptanon	grün, fettig	F-10
108-95-2	Phenol	charakteristisch	F-10, F-4
100-42-5	Styrol	plastikartig, süßlich	F-14, F-6, F-7, F-8
98-83-9	$\alpha$ -Methylstyrol	stechend	F-14

<sup>a</sup> in Emissionsprüfkammer gemessen<sup>b</sup> produktuntypische Verbindungen, die zusätzlich zum Geruch beitrugen<sup>c</sup> nur per GC-O nachgewiesen<sup>d</sup> eine weitere geruchsbestimmende Substanz konnte wahrgenommen, aber nicht identifiziert werden

Die Chromatogramme mit den wesentlichen detektierten Substanzen sind im Anhang (Abbildung A 1-A 13) dargestellt.

Bei der Kunststoffprobe F-6 setzte sich der Geruchseindruck vor allem aus einem Synergismus von plastik- und lösungsmittelartigen Gerüchen zusammen. Die Probe hatte allerdings auch eine röstig riechende Beinote. 2-Acetyl-1-pyrrolin wurde als maßgebende Substanz für den röstigen Geruch des Produktes identifiziert. Schon Mayer und Breuer [20] konnten bei einem thermoplastischen Polyolefin die Substanz detektieren. Bei der untersuchten Kunststoffprobe konnte aufgrund der geringen Konzentration (Spurenbereich) kein Massenspektrum aufgezeichnet werden. Auch eine Identifikation mittels PBM-Suche war in diesem Fall nicht erfolgreich. Die Identifikation der popcornartig riechenden Reinsubstanz erfolgte daher anhand des Geruchscharakters und durch den Vergleich mit den RI-Werten aus der NIST-Datenbank. 2-Acetyl-1-pyrrolin wurde in geringer Konzentration von der deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie erhalten, da kein reiner Standard kommerziell erhältlich war. Von der Substanz konnte nach Anreicherung zwar auf der unpolaren Säule kein Massenspektrum aufgenommen werden, die Substanz war aber ebenfalls bei der Retentionszeit von 9 Minuten wie bei dem Kunststoff über die GC-O riechbar. Zusätzlich wurden Exsikkator-Messungen von Schraubenbaumblättern, welche die Substanz natürlich enthalten, durchgeführt. Ein röstiger Geruch konnte bei 9 Minuten detektiert werden. Die Verbindung 2-Acetyl-1-pyrrolin kann noch bis zu einer Geruchsschwelle von 0,02 ng/l in Luft wahrgenommen werden [20]. Die mögliche Bildung von 2-Acetyl-1-pyrrolin durch die Reaktion von 1-Pyrrolin mit 2-Oxopropanal ist bei Mayer und Breuer [20] beschrieben. Die Substanz ist ein Beispiel für die Verursachung eines typischen Fehlgeruches bei einem Produkt. Der Geruch

ist nicht unbedingt unangenehm, bei einem Kunststoff ist er allerdings fremdartig. Die GC-O war in dem Fall eine nützliche Methode für die Bewertung des Produktes, da die Konzentration der Substanz unterhalb der Nachweisgrenze der GC-MS-Analytik lag.

Die Geruchsart wurde u. a. dominiert durch Substanzen, die im Produktionsprozess eingesetzt wurden und dann nicht vollständig reagiert haben oder rausgewaschen bzw. entfernt worden sind. Daneben verursachten aber auch mögliche Reaktionsprodukte den unangenehmen oder untypischen Geruch der Produkte (s. dafür auch Tabelle 2).

Schon in geringer Konzentration führten vor allem die Schwefelverbindungen zu einem deutlichen Störgeruch [120]. So konnte bei einem Schal (F-13), der aus Viskose bestand und geruchlich auffällig war, der bei der Produktion eingesetzte Schwefelkohlenstoff [14] in Spuren (GC-MS) nachgewiesen werden. Bei einem Ball mit Styroporkugeln (F-14) konnte das Monomer Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol als geruchsverursachende Verbindung festgestellt werden. Styrol ist insofern problematisch, als dass auch Weiter- oder Zerfallsreaktionen möglich sind [4].

Ungesättigte Aldehyde wie trans-2-Nonenal und niedere Carbonsäuren (z. B. Butansäure) waren ebenfalls geruchlich bedeutend [120]. Sie können u. a. durch Zersetzung von organischen Stoffen entstehen. Säuren können beispielsweise auf den oxidativen Abbau von Fettsäuren zurückzuführen sein [4].

Bei den gummiartigen Produkten (F-1, F-4, F-11, F-12) führte neben Schwefelkohlenstoff vor allem Benzothiazol zu einem deutlichen Geruch [120], was auf mögliche Zersetzungsreaktionen hindeutet [47, 50]. Außerdem wurden Naphthalinderivate detektiert. Die PAKs konnten zum Beispiel als Lösungsmittelverunreinigungen vorhanden sein. Bei den drei untersuchten Teppichproben (F-7, F-8, F-9) mit ähnlichem Geruch (stechend, „neuer Teppich“) waren neben Styrol und den Naphthalinderivaten auch vor allem 4-PCH und 4-VCH geruchsrelevant. Beide Substanzen können in der Rückenbeschichtung von Teppichböden vorkommen, da sie als Nebenprodukte der Latex-Herstellung aus den Monomeren Styrol und Butadien entstehen [121]. Tabelle 21 zeigt die untersuchten drei Teppichproben im Vergleich (geruchliche Wahrnehmung) mit den Substanzen, die vermutlich für den Hauptgeruch relevant waren. Geruchliche Unterschiede waren oft konzentrationsabhängig erklärbar, auch wenn die Messungen im Exsikkator erfolgten. F-9 war die Referenzprobe und hatte den schwächsten Geruch. F-7 hatte die höchste Konzentration an 4-PCH (und Styrol) und roch am stärksten. Bei F-8 war die Geruchsart etwas unterschiedlich. Der mehr keller- und gummiartig beschrie-

bene Geruch kann mit dem Vorhandensein der Naphthalinderivate, die deutlich wahrgenommen werden konnten, begründet werden.

**Tabelle 21:** Vergleich der drei Teppichproben mittels GC-O (Exsikkatormessung)

CAS-Nr.	Identifizierte Substanz	RT (GC-O) [min]	Geruchsbeschreibung	Intensität (GC-O)		
				F-7	F-8	F-9
100-40-3	4-Vinylcyclohexen	6.1	stechend	✓ <sup>a</sup>	? <sup>b</sup>	n.n.
100-42-5	Styrol	7.9	süß, plastikartig	✓✓	✓ <sup>a</sup>	n.n. <sup>a</sup>
4994-16-5	4-Phenylcyclohexen	21.5	"neuer Teppich"	✓✓ ✓	✓✓	✓ <sup>a</sup>
	Naphthalin-Derivative	~26.5	naphthalinartig, gummiartig	n.n.	✓✓	✓ <sup>a</sup>

n.n. nicht nachweisbar

? unsicher/sehr schwach, ✓ schwach, ✓✓ deutlich, ✓✓✓ stark

<sup>a</sup> geringe Konzentration bzw. Spuren (GC-MS)

<sup>b</sup> keine Spuren im GC-MS, nur per GC-O nachweisbar

Somit konnte das angewandte Messverfahren und die sensorische Analyse mittels GC-O verwendet werden, um geruchliche Unterschiede bei ähnlichen Proben festzustellen. Allgemein war das Ziel bei der Untersuchung der Produkte mit auffälligem Geruch die Identifikation der geruchsaktiven Stoffe und damit die Aufklärung von Stör- und Fehlgerüchen. Dies gelang für die aufgeführten Produkte. Jedoch besteht die Schwierigkeit der Geruchsmessung darin, dass oftmals nicht die Einzelsubstanzen den (Fehl-)Geruch der zu untersuchenden Produkte hervorrufen, sondern erst durch das komplexe Substanzgemisch der Geruchseindruck eines Materials entsteht. Im Falle der untersuchten Produkte wurden beispielsweise auch bei einer reklamierten Duftkerze (F-2, „Duftkerze Frucht“) verschiedene typische Geruchssubstanzen, insbesondere zahlreiche Esterverbindungen, festgestellt, die für den deutlichen Geruch verantwortlich waren. Bei der Kerze könnte die Summe aller Geruchsverbindungen zum empfundenen Störgeruch geführt haben.

Gerade im Hinblick auf Geruchsreklamationen konnte gezeigt werden, dass die GC-O im Konsumgüterbereich ein empfehlenswertes Verfahren ist, um Störsubstanzen zu identifizieren. Besonders Vergleichsmessungen (ggf. mit einer Referenzprobe) können gute Ergebnisse liefern, um geruchliche Unterschiede zu erklären. Allerdings sollte bei der Untersuchung von Konsumgütern mit einem Fehlgeruch immer zunächst eine chemische Analyse der VOCs durchlaufen werden, um das Einatmen möglicher toxischer Substanzen zu vermeiden.

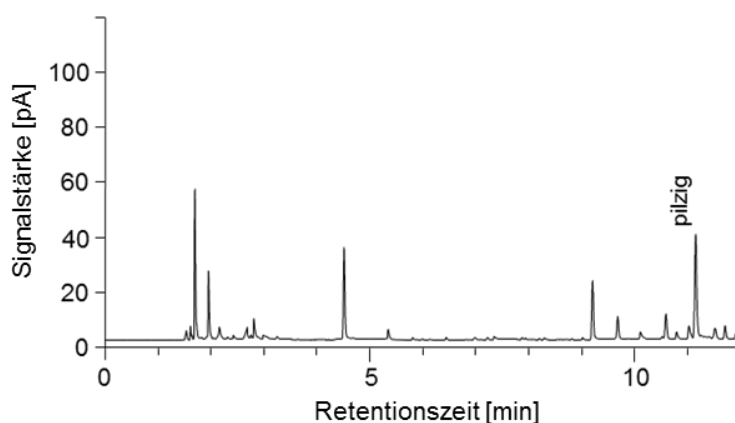
### 4.3.2 Charakteristische geruchsaktive Verbindungen

Im Folgenden werden einige typische Verbindungen in den untersuchten Produkten aufgezeigt, die zwar geruchsaktiv waren, aber nicht spezifisch zu einem Fehlgeruch geführt haben müssen. Es werden die Produkte aus Tabellen 6-9 und 11-12 miteinbezogen.

In vielen der getesteten Produkte konnten vor allem die typischen Lösungsmittel Aceton, Toluol und Ethanol nachgewiesen werden. Essigsäure war ebenfalls häufig vorhanden und riechbar. Bei den Exsikkatormessungen kamen die Substanzen auch teilweise im Blindwert vor, so dass eine Unterscheidung, ob die Substanz im Produkt oder in der Umgebungsluft vorhanden war, manchmal nur schwer möglich war (z. B. über Konzentrationsunterschiede).

Die Aldehyde Pentanal, Hexanal, Nonanal und Decanal konnten recht eindeutig in vielen Proben geruchlich nachgewiesen werden. Aber auch Benzaldehyd und Anisaldehyd waren des Öfteren, insbesondere bei den Duftprodukten, zu identifizieren. Acetophenon konnte auch in einigen Proben detektiert werden. Außerdem waren die Terpene Limonen,  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen typisch.

Besonders auffällig war bei vielen Proben der Geruch von 1-Octen-3-on bzw. 1-Octen-3-ol (RI bei beiden ähnlich). Die Substanzen konnten in Bauprodukten und Konsumgütern geruchlich (muffig, pilziger, metallischer Geruch) wahrgenommen werden, aber nur selten konnten Massenspektren aufgezeichnet werden. Die Substanzen scheinen bei den Duftprodukten typisch zu sein. So sind sie in einigen ätherischen Ölen wie beispielsweise Lavendelöl enthalten [27]. Bei der Kerze K-8 (Lavendelduft) konnte 1-Octen-3-ol in Spuren detektiert werden.



**Abbildung 24:** Wahrnehmung der Spurensubstanz 1-Octen-3-ol bei Kerze K-8

Auch bei vielen Bauprodukten kommen 1-Octen-3-on bzw. 1-Octen-3-ol mit dem charakteristischen pilzigen Geruch häufiger vor [7]. 1-Octen-3-on kann zum Beispiel bei der Zersetzung von organischen Substanzen wie Fetten oder Kohlenhydraten entstehen [49, 122].

#### 4.4 Sensorische Bewertung mittels Vergleichsmaß (ISO 16000-28) und GC-O

Gerade für die Anwendung im Innenraumbereich ist es wichtig, den Gesamtgeruch des Konsumgutes oder Bauproduktes bzw. Materials zu bewerten. Häufig wirken verschiedene Einzelgerüche zusammen und führen erst dann zu dem Geruchseindruck des Produktes. Neben dem Geruchscharakter sollte in dem Abschnitt auch die Intensität und Hedonik bewertet werden. Dafür sollte ein Vergleichsmaßstab zur Intensitätsbewertung nach ISO 16000-28 aufgebaut und optimiert sowie die Strömungsverhältnisse am Trichter berechnet werden, damit die Aceton-Luftgemische möglichst gleichmäßig verteilt aus dem Trichter ausströmen. Mit der GC-O können die Einzelkomponenten wahrgenommen werden, üblicherweise wird aber keine Bewertung des Gesamtproduktes an sich durchgeführt. Demgegenüber wird bei weiteren sensorischen Beurteilungen oftmals nur der Gesamteindruck des Geruchs ermittelt, aber die einzelnen geruchsbestimmenden Substanzen nicht bewertet. In diesem Abschnitt soll dieser Aspekt betrachtet werden. Es erfolgte also eine Bewertung mittels GC-O in Kombination mit der Geruchsbewertung nach ISO 16000-28 (empfundene Intensität, Hedonik und Geruchscharakter). Die Bestimmung der Einzelintensitäten (GC-O) wurde, wenn möglich und relevant, in Anlehnung an die direkte Intensitätsmessmethode (s. Abschnitt 3.4.2) durchgeführt. Die wahrgenommenen Substanzen wurden anschließend mit dem Geruchseindruck des Gesamtproduktes verglichen.

Neben der Entwicklung einer passenden GC-O Methode zur Untersuchung von Bauprodukten in Emissionsprüfkammern konnten in diesem Abschnitt die Erfahrungen aus den Teilbereichen „Sensorische Bewertung von bedufteten Produkten“ und „Sensorische Bewertung von Produkten mit einem Störgeruch“ berücksichtigt werden. Abschließend wurde die entwickelte Methode bei einem Produktoptimierungsprozess (verschiedene Behandlungsmethoden von Naturfasern) angewandt. Wie auch schon in dem Teilbereich „Sensorische Bewertung von Produkten mit einem Störgeruch“ war die sensorische Analyse bei direkten Vergleichsmessungen geeignet. Zudem konnten einige geruchsaktive Substanzen nach der Wahrnehmung mittels GC-O im Spurenbereich zusätzlich identifiziert werden.

Insgesamt stimmten die Ergebnisse der drei Messmethoden (Intensitätsmethode nach ISO 16000-26, GC-O und chemische Analytik mittels GC-MS) bei den untersuchten Produkten gut überein und ergänzten sich, was detailliert in Abschnitt 4.4.4 diskutiert wird. Über die angewandte sensorische Analysentechnik konnten manchmal auch Unterschiede bei den Intensitäts- und Hedonikbewertungen erklärt werden.

#### 4.4.1 Aufbau des Vergleichsmaßstabes

Für die Angabe der empfundenen Intensität wurde im Institut ein Aceton-Vergleichsmaßstab (s. dafür Abschnitt 3.8.1) aufgebaut. Der Vergleichsmaßstab wird von 0 (= 20 mg/m<sup>3</sup> Aceton) bis 15 pi (= 320 mg/m<sup>3</sup> Aceton) mit Massendurchflussreglern eingestellt.

#### 4.4.2 Strömungsverhältnisse im Trichter

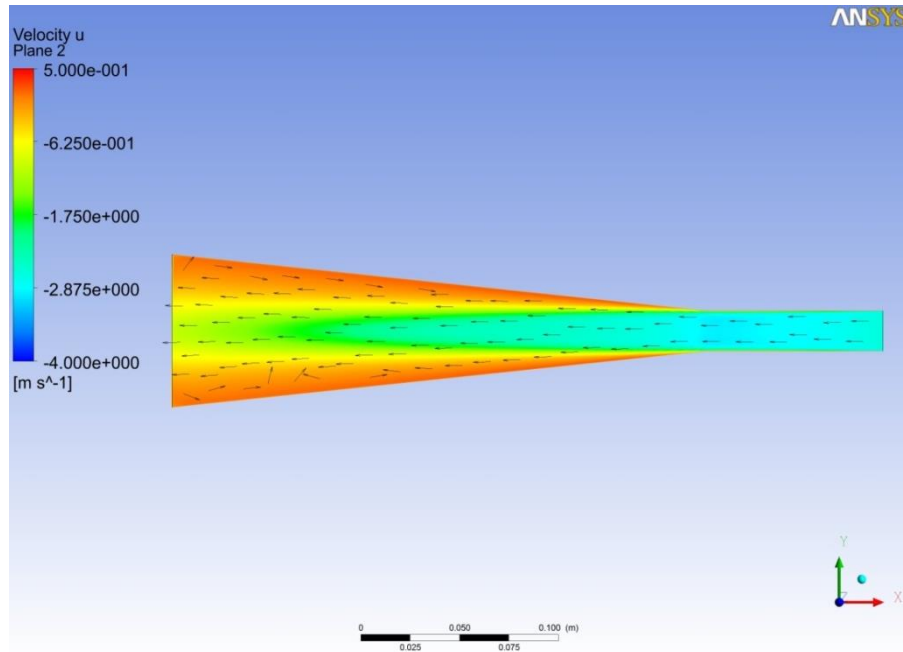
Ein wichtiger Aspekt bei dem Vergleichsmaßstab ist das Strömungsverhalten des Aceton-Luftgemisches beim Durchströmen des Trichters. Ziel soll eine möglichst gleichmäßige gut durchmischte Strömung sein, damit der Proband die Intensität der Probenluft mit den Aceton-Luftmischungen vergleichen kann. Darüber hinaus soll gewährleistet werden, dass an der Trichteröffnung keine Rückströmung vorhanden ist, um ein Einströmen der Umgebungsluft in den Trichter und die damit verbundene Verfälschung der Konzentration des Luftgemisches zu verhindern.

In der ISO 16000-28 ist der Aufbau des Trichters beschrieben. Ein Öffnungswinkel bis zu 12° ist zulässig (WKI-Vergleichsmaßstab: 6°) und der Volumenstrom sollte zwischen 0,6-1 L/min betragen (3 m<sup>3</sup>-Prüfkammer: ~0,9 L/min; Probendarbietungsgerät: ~0,6 L/min). Bei der Geruchsprüfung fiel den Probanden eine ungleichmäßige Strömung im Trichter auf, was bei der Überprüfung des Vergleichsmaßstabes mittels FID bestätigt wurde. Um das Strömungsverhalten zu verbessern, wurden vor den Trichtern zusätzlich Blenden (10 mm) eingebaut.

Es wurden die Strömungsverhältnisse in den Trichtern am Vergleichsmaßstab berechnet und dafür ein optimierter Trichter entworfen. Die folgenden Abbildungen zeigen die Durchströmung des Trichters (Geschwindigkeitsdarstellung in einer Ebene) mit einem Volumenstrom von 54 L/min. Aufgrund des geringeren Rechenaufwandes wurde die stationäre Strömungsberechnung gewählt. Die Zudosierung von Aceton wurde nicht berücksichtigt, da der Volumenstrom vernachlässigbar klein ist. Die Länge vor der Erweiterung entspricht der Länge des Rohres nach dem letzten Element des statischen Mischers. Bei der Überwachung des Konvergenzverhaltens wurde der Rechenverlauf nach 85 Iterationen beendet. Die Rechnung ist konvergent, wenn sich die aerodynamischen Werte von einem auf den nächsten Iterationsschritt nicht mehr merklich ändern (Dichteresiduum kleiner 10<sup>-4</sup>).

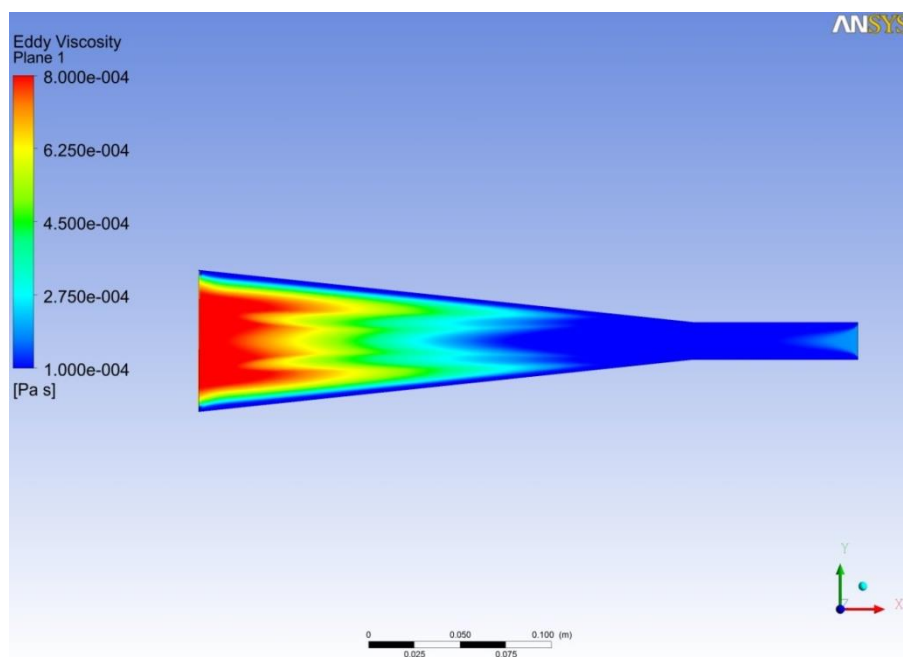
Abbildung 25 zeigt die Geschwindigkeitsvektoren bei vorgegebenen mittleren Turbulenzgrad. Anhand der Vektoren ist eine Strömungsablösung an der Grenzfläche bei der Rohrerweiterung zu erkennen. Diese geht soweit, dass ein Rückstromgebiet am Trichterrand entsteht und,

obwohl der Öffnungswinkel mit  $6^\circ$  recht klein gewählt wurde [25], über die Bauweise dennoch Umgebungsluft von außen eindringen und sich somit mit der Probenluft mischen kann. In der Mitte des Trichters ist die Strömungsgeschwindigkeit am stabilsten.



**Abbildung 25:** Geschwindigkeitsverlauf eines Trichters (Volumenstrom: 54 L/min)

Die Wirbelviskosität (eddy viscosity) kann zur Darstellung der Turbulenz und der Durchmischung herangezogen werden.

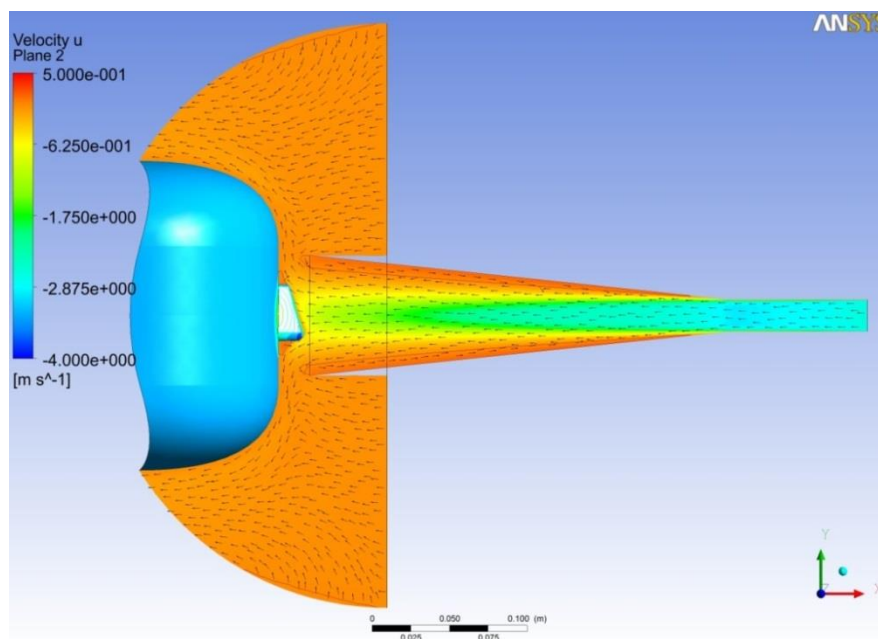


**Abbildung 26:** Wirbelviskosität eines durchströmten Trichters (Volumenstrom: 54 L/min)

Abbildung 25 und 26 verdeutlichen, dass zwar eine gute Durchmischung mit der Bauart des Trichters erreicht wird, aber Randgebiete entstehen. Wenn der Prüfer somit nicht direkt in der Mitte des Trichters riecht, könnte es sein, dass die Geruchsintensität anders wahrgenommen wird bzw. schwankt. Außerdem fällt auf, dass das Maximum der Wirbelviskosität sehr weit hinten im Trichter ist, die Durchmischung also sehr spät einsetzt.

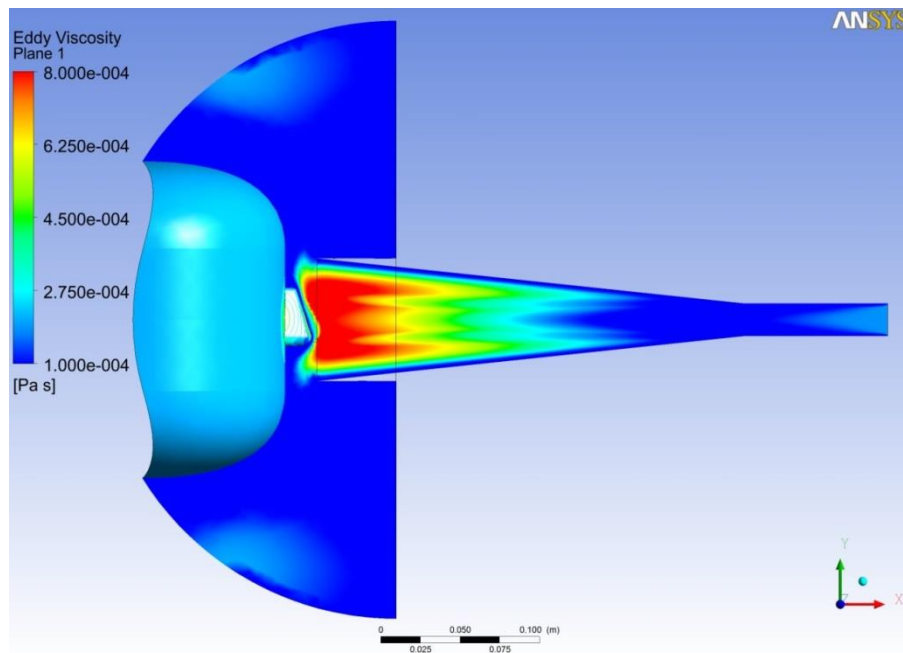
Die Berechnung wurde mit einem starken vorgegebenen Turbulenzgrad am Eintritt in den Trichter (s. Anhang, Abbildung A 14-15) ausgetestet, weil vor den Trichtern der statische Mischer geschaltet war. Ob ein mittlerer oder starker Turbulenzgrad in den Eingaben der Strömungsberechnungen vorgegeben wurde, machte aber kaum Unterschiede, da die Beruhigungsstrecke am Ende des Mischrohrs lang genug ist, um die Strömungen auszugleichen. Daher wurden die weiteren Berechnungen der Trichtervariationen mit der Vorgabe eines mittleren Turbulenzgrades durchgeführt. Darüber hinaus wird bei Annahme des kleineren Turbulenzgrades am Trichtereintritt sichergestellt, dass die Gasströme durchmischt werden, selbst wenn der Turbulenzgrad in der Realität höher sein sollte.

Es sollte auch das Strömungsverhalten „mit Kopf“ betrachtet werden. Abbildungen 27 und 28 zeigen die Darstellung der Geschwindigkeitsvektoren und der Wirbelviskosität.



**Abbildung 27:** Darstellung der Geschwindigkeitsvektoren „mit Kopf“ als Hindernis vor dem Trichter (Volumenstrom: 54 L/min)



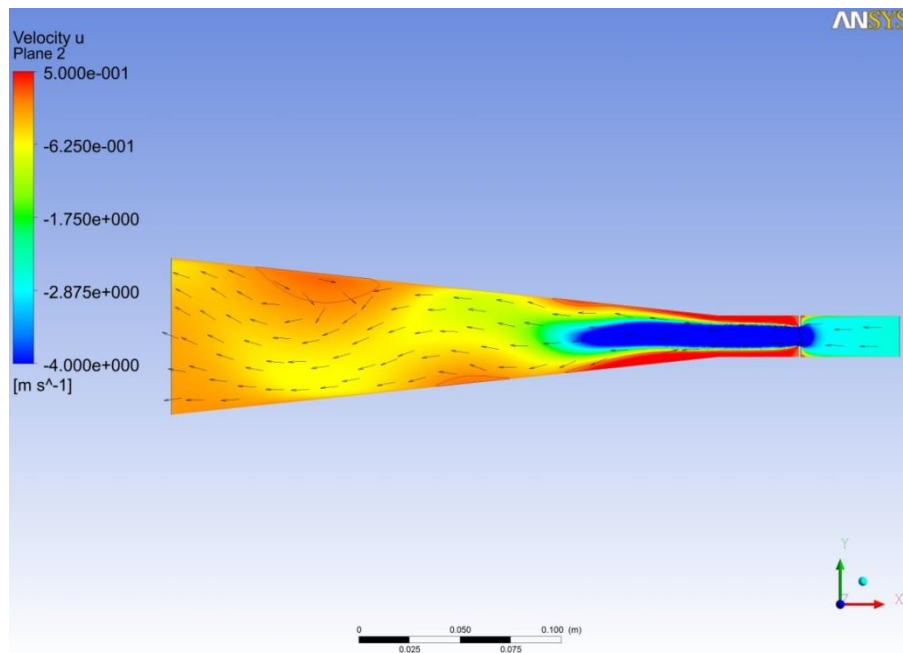


**Abbildung 28:** Darstellung der Wirbelviskosität „mit Kopf“ als Hindernis vor dem Trichter (Volumenstrom: 54 L/min)

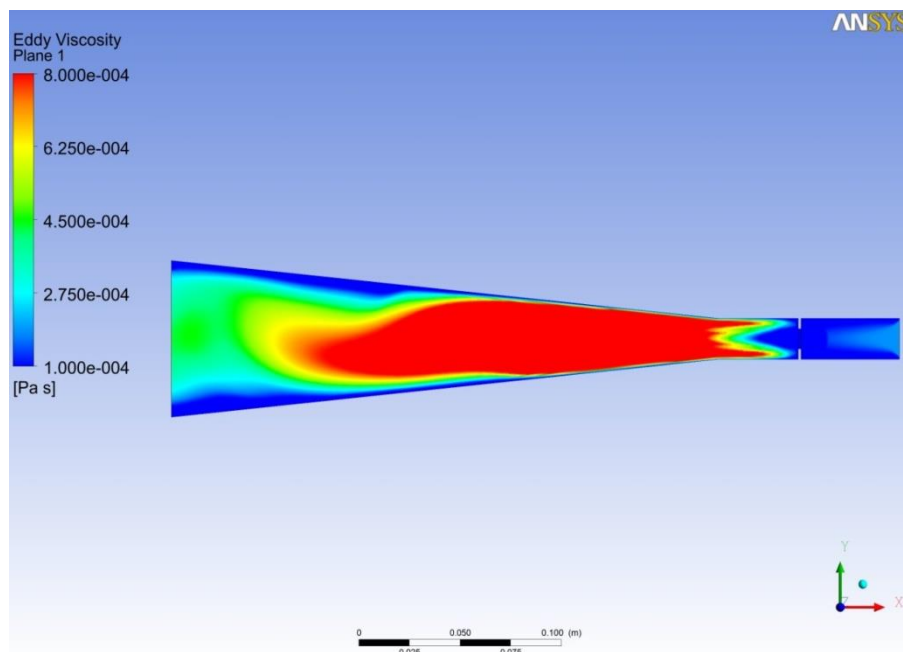
Für den Trichter wurde mit einem feineren Rechenetz gerechnet, das große Volumen mit einem deutlich größeren Netz, da der Rechenaufwand sonst zu groß gewesen wäre und das zweite Volumen nur für die Darstellung des Kopfes gewählt wurde. Diese Vereinfachung der Berechnung ist am äußeren Rand des Trichters zu erkennen. Allerdings ist der Bereich für die Strömungsdarstellung für die gewählte Darstellung der Strömungssituation zwischen „Kopf“ und Trichter nicht so relevant. Generell sollte das Rechengebiet nur so groß wie nötig gewählt werden [101].

Durch die verschiedenen Darstellungen kann gezeigt werden, dass es keinen entscheidenden Unterschied macht, ob sich eine Person mit dem Kopf vor dem Trichter des Vergleichsmaßstabes befindet oder die Aceton/Luftmischung frei ausströmt. Die Durchmischung ist der Berechnung ohne „Kopf“ sehr ähnlich. An den Rändern innerhalb des Trichters kann ebenfalls ein Rückstromgebiet auftreten und in der Mitte des Trichters scheint auch weiterhin die Strömung am stabilsten. Daher sollte es bei den weiteren Berechnungen keinen Unterschied machen, ob mit oder ohne „Kopf“ gerechnet wird. Zur Reduzierung des Rechenaufwandes wurden die Trichterberechnungen ohne „Kopf“ durchgeführt.

Die folgenden Darstellungen zeigen die Durchströmung des Trichters mit einer Blende vor der Rohrerweiterung (nach dem Rohrstück im Mischrohr ohne Mischelement). Im aktuellen Aufbau des Vergleichsmaßstabes wird eine Blende mit einer Weite von 10 mm verwendet, um eine bessere Durchmischung zu erreichen.



**Abbildung 29:** Geschwindigkeitsverlauf eines Trichters (Blendenweite: 10 mm, Volumenstrom: 54 L/min)



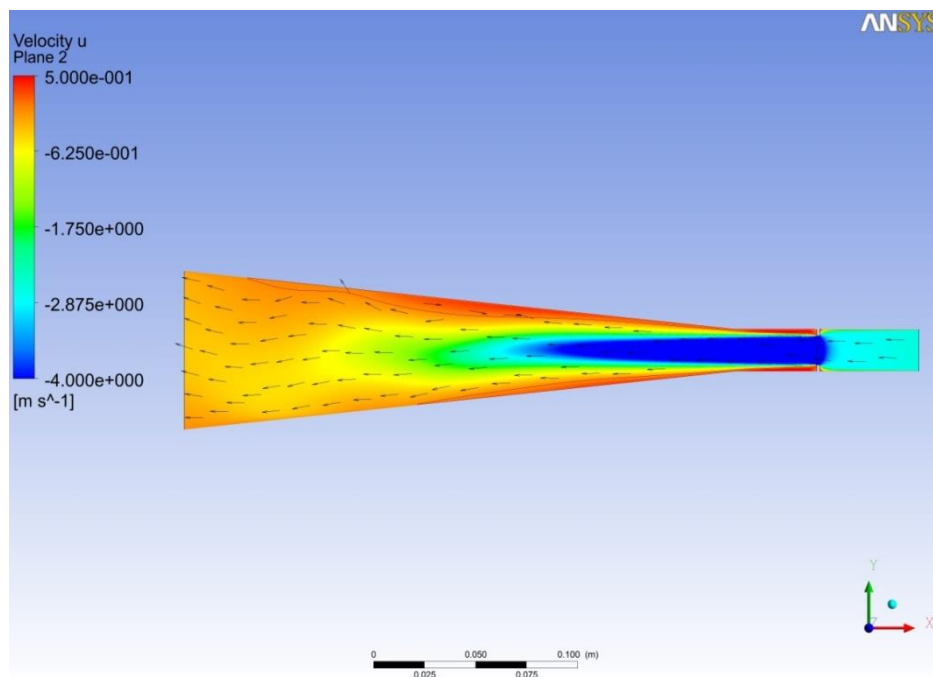
**Abbildung 30:** Wirbelviskosität eines Trichters (Blendenweite: 10 mm, Volumenstrom: 54 L/min)

In Abbildung 29 und 30 ist die höhere Turbulenz im Vergleich zu der Messung ohne Blende gut zu erkennen. Zudem steigt die Wirbelviskosität viel eher an. Es wird eine frühe Durchmischung mit der Blende erreicht und die Rückstromgebiete am Rand sind deutlich geringer. Bis zum Trichterende ist vermutlich noch kein Ausgleich der Strömung ohne Ablösegebiet

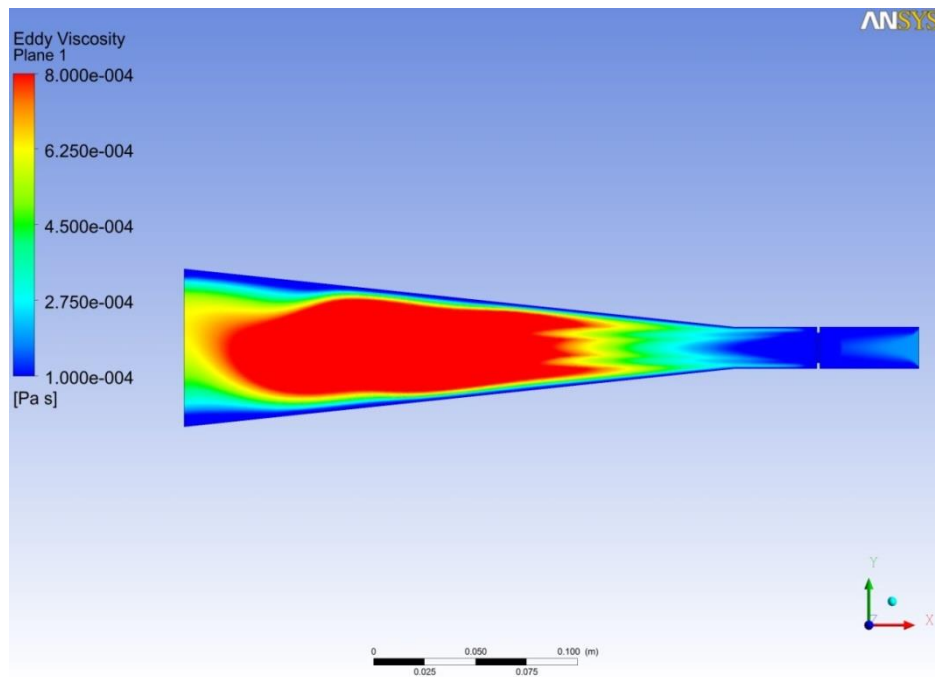
erreicht. Da stationär gerechnet wurde, sind die Abbildungen nur gemittelte Zustände und unterliegen in der Realität einer zeitlichen Veränderung. In den Darstellungen des Trichters ist das hin und her „Wandern“ der Strömung zu erkennen. Es sind von der Wand abgelöste Gebiete anhand der Vektoren im Bereich der Rohrerweiterung festzustellen.

Zusätzlich wurde eine Simulation mit einer Blendenweite von 15 mm durchgeführt. Die Berechnung ist in Abbildung 31 und 32 dargestellt. Auch hier ist die scheinbar gute Durchmischung zu erkennen. Bei der Berechnung mit der Blendenweite von 10 mm wird die Strömung stärker beschleunigt, wodurch die turbulente kinetische Energie (TKE) steigt, mehr Wirbel erzeugt werden und die Wirbelviskosität höher ist. Die Durchmischung der Strömung setzt früher ein, hat aber den Nachteil der größeren Ablösegebiete im Trichter.

Bei der Blendenweite von 15 mm wird die Strömung nicht ganz so stark beschleunigt, wodurch die Durchmischung erst später einsetzt. Die Ablösegebiete sind dafür kleiner und weiter vom Auslass entfernt.



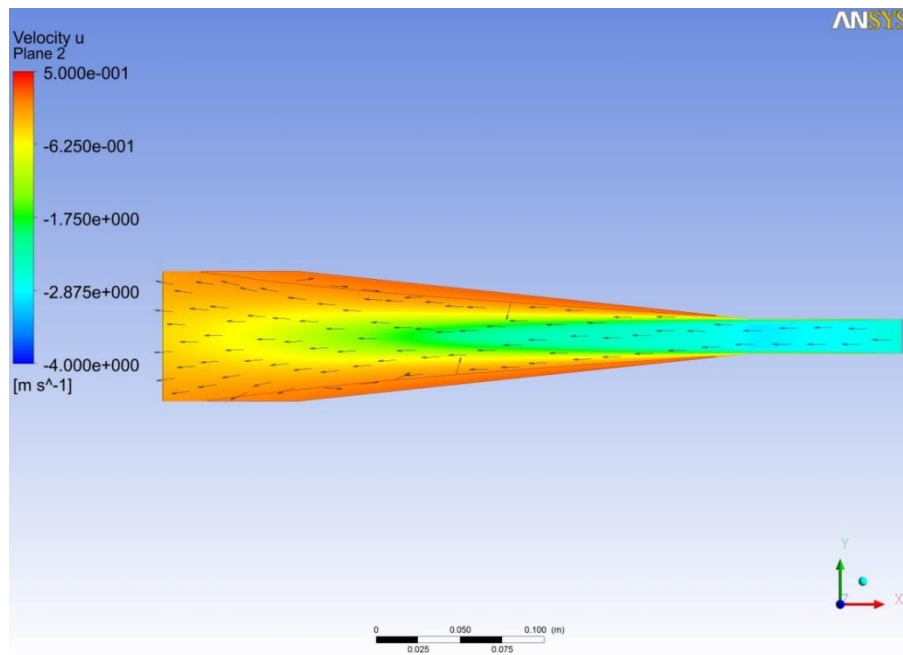
**Abbildung 31:** Geschwindigkeitsverlauf eines Trichters (Blendenweite: 15 mm, Volumenstrom: 54 L/min)



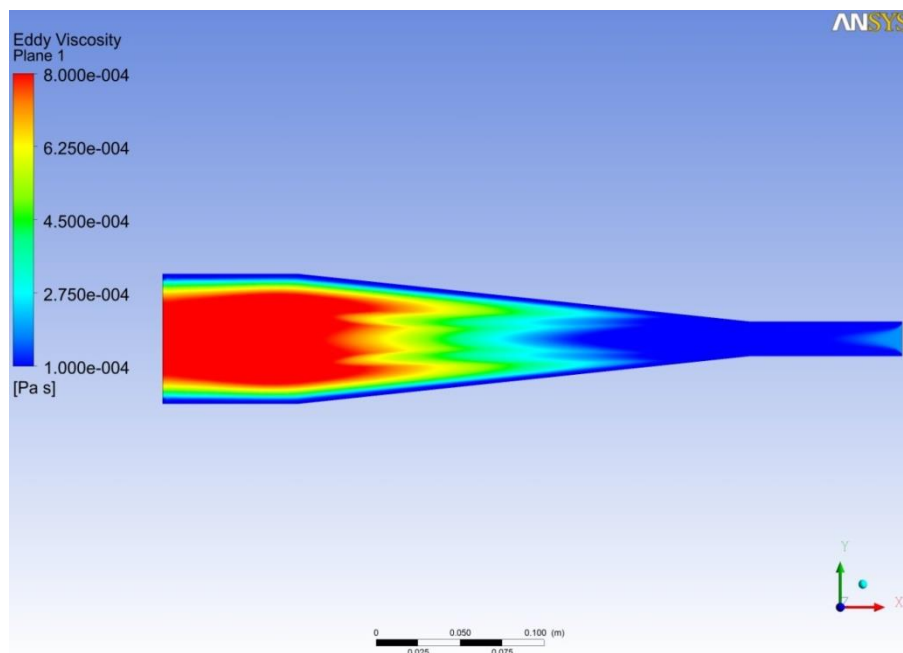
**Abbildung 32:** Wirbelviskosität eines Trichters (Blendenweite: 15 mm, Volumenstrom: 54 L/min)

In der Realität wird der Unterschied zwischen den einzelnen Blendenweiten nicht so deutlich zu erkennen sein, da die Edelstahltrichter bei der Rohrerweiterung Schweißnähte aufweisen und beim Aufstecken des Rohrstückes ebenfalls Unebenheiten auftreten bzw. sich die Rohrweiten minimal unterscheiden. So können zusätzliche Turbulenzen auftreten. Auch bei den Glastrichtern, die aktuell verwendet werden, kann nicht von idealen Bedingungen der Strömungssimulation ausgegangen werden. Die gleiche Wandstärke wie bei den Metallrohren ist beispielsweise kaum herstellbar. Dennoch scheint die Durchmischung im Trichter mit der Blende besser zu funktionieren und Rückstromgebiete können so verringert oder vermieden werden.

Um Rückstromgebiete zu verhindern und lokale Ablösungen zu stabilisieren, wäre ein verlängerter Trichter mit einer Ausgleichsstrecke eine weitere Möglichkeit. Dabei muss beachtet werden, dass die Länge der Trichter mit dem jetzigen Aufbau des Vergleichsmaßstabes aufgrund der Körpergröße der Prüfer begrenzt ist. Daher wurde ein Trichter mit einer Ausgleichsstrecke von der Länge eines Rohrdurchmessers am Ausgang des Trichters berechnet ( $\approx 80$  mm).



**Abbildung 33:** Geschwindigkeitsverlauf eines Trichters mit einer Ausgleichsstrecke (Volumenstrom: 54 L/min)



**Abbildung 34:** Wirbelviskosität eines Trichters mit einer Ausgleichsstrecke (Volumenstrom: 54 L/min)

Der vorgeschlagene Aufbau des Trichters zeigt in der Simulation eine gleichmäßige Durchmischung (ähnlich wie der Vorschlag mit der Blendenweite von 15 mm). In der Berechnung ist am Ende des Trichters kein Rückstromgebiet zu erkennen. Durch die zusätzliche Strecke wird der Strömung mehr Zeit gegeben, ein gleichmäßigeres Strömungsprofil auszubilden. In der Realität bedeutet der Aufbau des Trichters, dass der Proband nicht mehr nur in der Mitte des

Trichters riechen muss, sondern die Strömung gleichmäßiger und stabiler im Trichter verteilt ist.

Dieser Aufbau wurde mit einer Blende (Blendenweite: 10 mm) vor dem Trichter berechnet (s. Anhang, Abbildung A 20-21). Am Ausgang ist ebenfalls kein Rückstromgebiet zu erkennen. Die Darstellung zeigt, dass die Strömung bei der Trichteröffnung nicht so gleichmäßig wie bei der Simulation ohne Blende verteilt ist. Daher sollte der Trichter ohne Blende verwendet werden. Im Realfall können allerdings Unebenheiten beim Aufstecken des Glastrichters auf das Rohr auftreten. Selbst dann würde immer noch eine gute Durchmischung auftreten.

Im Anhang sind die Berechnung eines weiteren Trichters (Trompetenform) und die Berechnung mit einem Volumenstrom von 36 L/min dargestellt. Die Berechnungen mit dem geringeren Volumenstrom waren denen mit 54 L/min sehr ähnlich. Außerdem erfolgten Berechnungen für den verwendeten kleinen Trichter (ca. 12° Öffnungswinkel) am Probendarbietungsgerät (berechnete Innenmaße s. Anhang, Tabelle A 2). Hier waren die Ablöse- bzw. Rückflussgebiete deutlich größer im Vergleich zu dem Trichter mit einem Öffnungswinkel von 6°. Bei den Geruchsmessungen wurde sich aufgrund der sehr stark unterschiedlichen Ergebnisse zwischen indirekter und direkter Messung (s. Abschnitt 4.4.4) entschieden, für die Beutelp Proben den größeren Trichter, wie auch bei der direkten Bewertung und dem Vergleichsmaßstab, zu verwenden.

Die Strömungsberechnungen zeigen, dass sowohl die Eintrittsströmung als auch Trichtergeometrie und die damit verbundene Durchströmung einen Einfluss bei der Bewertung mittels Vergleichsmaßstab haben können. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 4.4.4 „Hedonik und Intensität“ anhand der durchgeführten Bauproduktbewertungen noch einmal aufgegriffen.

#### **4.4.3 Strömungsverhältnisse im Trichter - Übertragung auf die Realität**

Es wurden mit dem Hitzdrahtanemometer die Strömungsgeschwindigkeit und der Volumenstrom im Trichter überprüft. Der Volumenstrom (s. Abschnitt 3.8.4) lag in einem Bereich von 1 L/s, wobei dieser mit dem Laminierungsrohr gemessen wurde. Bei den Strömungsgeschwindigkeiten konnten Schwankungen vor allem im Randbereich festgestellt werden. Bei den Messungen verschiedener Acetonkonzentrationen mittels FID waren die Konzentrationen ebenfalls über den Querschnitt der Trichteröffnung nicht ganz stabil. Dies könnte aus den Ablösegebieten bzw. den Rückflussgebieten am Rand des Trichters (Vermischung mit der Umgebungsluft von außen) resultieren.

Mit dem verlängerten Trichter wurden die verschiedenen II-Stufen am Vergleichsmaßstab eingestellt und mit dem FID überprüft. Auch in Realmessungen wirkte die Strömung bzw. die Konzentration etwas stabiler. Zwei Probanden rochen verschiedene Acetonkonzentrationen durch den Trichter und empfanden die Strömung als angenehmer und gleichmäßiger, wobei dieses Ergebnis sehr subjektiv ist, weil die Verlängerung/Veränderung des Trichters z. B. auch optisch sichtbar war. Dennoch war bei den anderen Trichtern in der Empfindung auffällig, dass an den Randgebieten die Intensität manchmal als geringer empfunden wurde. Insofern könnte der verlängerte Trichter mit Ausgleichsstrecke eine Möglichkeit für eine gleichmäßigere Strömung sein.

Da in der ISO 16000-28 derzeit nur die Trichterform ohne zusätzliche Strecke vorgesehen ist, erfolgten die Messungen mit diesen Trichtern, allerdings mit Blende (10 mm). Die Probanden sollten möglichst mittig mit der Nase im Trichter riechen, da dort die Durchmischung am besten und die Strömung am stabilsten war.

#### **4.4.4 Entwicklung der GC-O Methode und untersuchte Bauprodukte**

Es wurden verschiedene Bauprodukte nach ISO 16000-28 bewertet. Die Geruchsbewertungen und Probenahmen wurden an einer 3 m<sup>3</sup>-Stahlkammer und/oder 1 m<sup>3</sup>-Glaskammer durchgeführt. Bei den 1 m<sup>3</sup>-Prüfkammern wurden die Proben indirekt am Probendarbietungsgerät (s. Abbildung 16) bewertet. Außerdem erfolgten bei zwei Proben (B-2 und B-3) Tenax-Messungen im statischen System Exsikkator für die Anreicherung der Geruchssubstanzen in der Gasphase.

#### **Betrachtung der Hedonik und empfundenen Intensität**

Die sensorischen Bewertungsergebnisse der untersuchten Produkte (Mittelwerte nach 3 und 28 Tagen) sind in Tabelle 22 dargestellt. Da im Rahmen des Forschungsvorhabens [96] festgestellt wurde, dass der Ausschluss von Probanden (Nichtbestehen der Aceton-Leistungsprüfung gemäß DIN ISO 16000-28) den Mittelwert einer Intensitätsbestimmung nicht signifikant beeinflusst, werden die Bewertungen aller Teilnehmer berücksichtigt. Die Hedonik wurde nach der in Abbildung 4 beschriebenen Skala bewertet.

Der 90%-ige Vertrauensbereich der Hedonik sollte nach ISO 16000-28 maximal  $\pm 1$  betragen und bei der empfundenen Intensität  $\pm 2$  pi, wobei die Nachkommastelle nicht genau definiert ist. Daher wurde festgelegt, dass ein Vertrauensbereich von  $>1,05$  bzw.  $>2,05$  pi die Kriterien nicht mehr erfüllt. Der 90%-ige Vertrauensbereich der Hedonik wurde mit 1,3 nur bei einer

Produktbewertung (B-2d nach 3 Tagen) überschritten, der Vertrauensbereich der Intensitätsbewertung nach 3 und/oder 28 Tagen bei sieben Produkten. Hier hätten die Bewertungen noch einmal mit einer größeren Probandenzahl wiederholt werden müssen.

**Tabelle 22:** Zusammenfassung der Intensitäts- (II) und Hedonikbewertungen (H) der Bauprodukte nach 3 und 28 Tagen (Mittelwerte)

Probe	Probenart	3d		28d	
		II [pi]	H	II [pi]	H
B-1i	Alkydharzlack	9 <sup>a</sup>	-1	3	-1
B-2i	Bodenbelag	2	-1	2	0
B-2d	Bodenbelag	10 <sup>a</sup>	-2 <sup>b</sup>	11	-2
B-2 (3 m <sup>3</sup> ) indirekt	Bodenbelag	2	-1	2	0
B-3i	Bodenbelag	5	-1	5	0
B-3d	Bodenbelag	11	-3	12	-3
B-3 (3 m <sup>3</sup> ) indirekt	Bodenbelag	4	-1	6	-1
B-4i	OSB-Platten	9 <sup>c</sup>	1 <sup>c</sup>	7	0
B-4d	OSB-Platten	14 <sup>c</sup>	-2 <sup>c</sup>	12	-2
B-4 (3 m <sup>3</sup> ) indirekt	OSB-Platten	6 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	7	-1
B-5i	Kiefern Bretter <sup>d</sup>	5	-1	5 <sup>a</sup>	-1
B-5d	Kiefern Bretter	7	0	7	0
B-5 (3 m <sup>3</sup> ) indirekt	Kiefern Bretter <sup>d</sup>	6	0	5	0
B-6d	Bodenbelag	10	-2	10	-2
B-7i	Bodenbelag	4	0	1	0
B-8i	Bodenbelag	8 <sup>a</sup>	-2	6 <sup>a</sup>	-2
B-9i	Dichtmasse	6	-1	1	0
B-10i	Dispersionsbelagklebstoff (emissionsarm)	5	1	1	0
B-11i	Tapete	5 <sup>a</sup>	-1	2	0
B-11d	Tapete	11 <sup>a</sup>	-3	8	-2
B-11 (3 m <sup>3</sup> ) indirekt	Tapete	4 <sup>a</sup>	-1	1	1
B-12i	Urethan-Alkydharzlack <sup>d</sup>	8	-2	2	0
B-12d	Urethan-Alkydharzlack	11 <sup>a</sup>	-2	8	-1
B-12 (3 m <sup>3</sup> ) indirekt	Urethan-Alkydharzlack <sup>d</sup>	10	-2	5	0
B-13i	Dispersionsbelagklebstoff <sup>d</sup>	7	-2	7 <sup>a</sup>	-1
B-13d	Dispersionsbelagklebstoff	8	-2	9 <sup>a</sup>	-2
B-13 (3 m <sup>3</sup> ) indirekt	Dispersionsbelagklebstoff <sup>d</sup>	6	-2	5 <sup>a</sup>	-1

<sup>a</sup> Überschreitung des 90%-igen Vertrauensbereiches von  $\pm 2$  pi

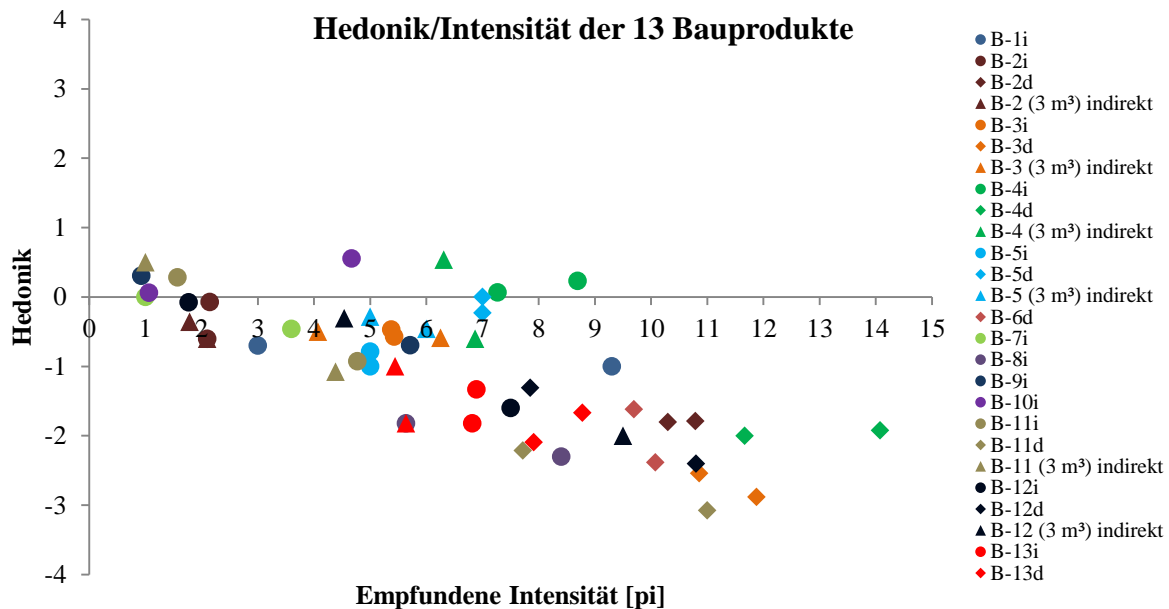
<sup>b</sup> Überschreitung des 90%-igen Vertrauensbereiches von  $\pm 1$  (Hedonik)

<sup>c</sup> Werte nach 7 Tagen, da keine Hedonikbewertung nach 3 Tagen erfolgte

<sup>d</sup> Verwendung des großen Trichters (6° Öffnungswinkel) bei Probendarbietungsgerät



In Abbildung 35 ist die Bewertung der Hedonik über die empfundene Intensität der untersuchten Bauprodukte aufgetragen (Mittelwerte nach 3 und 28 Tagen). Die für das AgBB-Schema vorgeschlagenen Kriterien für die Geruchsintensität mit 9 pi ( $\pm 2$  pi) nach 28 Tagen würden demnach zwei direkt bewertete Proben (B-3d und B-4d) nicht erfüllen.



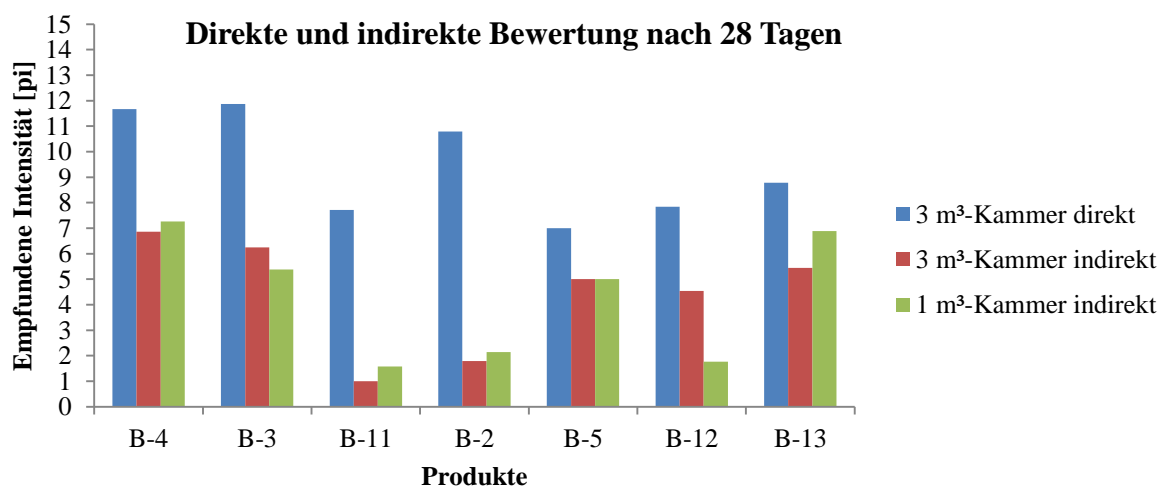
**Abbildung 35:** Zusammenhang der Hedonik und empfundener Intensität der untersuchten Bauprodukte (Mittelwerte nach 3 und 28 Tagen). Für B-4 (OSB) wurden die Werte nach 7 Tagen einbezogen, da nach 3 Tagen keine Hedonikbewertung erfolgte.

Das Hedonikintervall lag in einem Bereich von -3 bis 1, die empfundene Intensität zwischen 1 und maximal 14 pi. Tendenziell waren die Mittelwerte der Hedonik-Bewertungen im negativen Bereich. Intensiv empfundene Produkte wurden zumeist auch als unangenehm eingestuft bzw. die als eher unangenehm empfundenen Produkte intensiver bewertet. Eine Ausnahme bildeten die Holzprodukte (abgesehen von B-4d). B-5 (Kiefernholz) und B-4 (OSB) wurden trotz mittlerer Intensität vor allem im neutralen bis maximal leicht angenehmen Bereich bewertet (s. dazu auch die Abschnitte 4.4.4.4 und 4.4.4.5). B10i (emissionsarmer Dispersionsbelagklebstoff) wurde nach 3 Tagen im Mittel ebenfalls als leicht angenehm (Beschreibungen: papier-/ holzartig, würzig) empfunden.

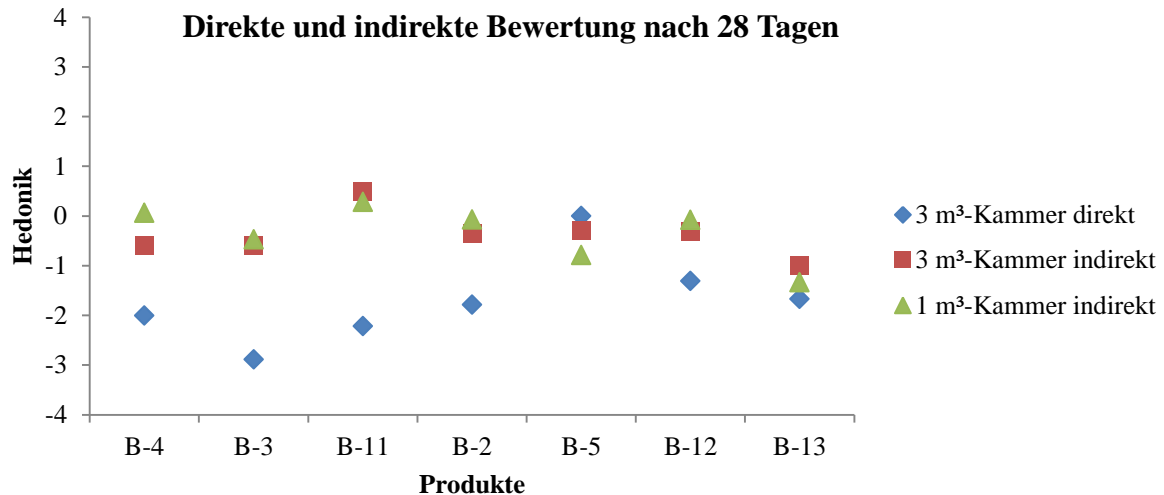
Die Einzelbewertungen der hedonischen Wirkung der Bauprodukte deckten die gesamte Skala von -4 bis 4 ab (s. Anhang, Abbildung A 24-25), wobei die Produkte nach 3 Tagen in der Prüfkammer vor allem mit -2 (unangenehm) und nach 28 Tagen in Richtung 0 (neutral) bewertet wurden, was mit der geringeren Intensität der Proben einhergeht. Am häufigsten wurden die Produkte zwischen -2 und 0 bewertet.

Bei der Betrachtung der minimalen und maximalen Hedonikbewertungen von 26 Probanden (Prüfer, die wenigstens vier unterschiedliche Produkte bewerteten) fällt auf, dass der Großteil der Probanden mindestens ein Produkt bis -4 (extrem unangenehm) bewertete (s. Anhang, Abbildung A 26-27 und Tabelle A 3). Bei den Maximalwerten verteilte sich die höchste Bewertungsstufe zwischen 0 und 4, wobei die meisten Probanden mindestens ein Produkt als angenehm bis sehr angenehm (hedonische Wirkung  $\geq 2$ ) empfanden. Allerdings bewerteten neun Prüfer die Produkte nur bis maximal 0 (neutral) oder 1 (leicht angenehm), wobei sechs dieser Probanden im negativen Bereich Produkte bis -4 beurteilten. Demnach bedeutete für einige Prüfer vermutlich allein die Wahrnehmung eines Geruches schon eine Bewertung im negativen Bereich. Es konnte daher ein Zusammenhang zwischen der maximalen Bewertung bestimmter Personen und deren negativen Bewertungen festgestellt werden. Des Weiteren deckten andere Probanden mit 3 bis 4 Bewertungsstufen nur einen sehr schmalen Bereich (z. B. -2 bis 0) ab. Die meisten Probanden bewerteten allerdings in einem Hedonikintervall von 6 oder 7 Stufen (vor allem -4 bis +2). Aufgrund der festgestellten Bewertungstendenzen einiger Probanden empfiehlt es sich, gerade bei Produktoptimierungen oder vergleichenden Produktuntersuchungen auch die Einzelbewertungen zu betrachten.

Im Folgenden werden die Intensitäts- und Hedonikergebnisse von sieben Bauprodukten, die sowohl direkt als auch indirekt bewertet wurden, dargestellt. Die Bauprodukte wurden parallel in eine 3 m<sup>3</sup>- und eine 1 m<sup>3</sup>-Prüfkammer eingebracht. Verglichen werden in Abbildung 36 (empfundene Intensität) und Abbildung 37 (Hedonik) die Bewertungen nach 28 Tagen in der Prüfkammer.



**Abbildung 36:** Vergleich der direkten und indirekten Bewertungen der empfundenen Intensität von sieben Bauprodukten nach 28 Tagen



**Abbildung 37:** Vergleich der direkten und indirekten Bewertungen der Hedonik von sieben Bauprodukten nach 28 Tagen

Auffallend ist, dass die Produkte, die direkt an der Prüfkammer bewertet wurden, tendenziell intensiver und unangenehmer wahrgenommen wurden als die indirekten am Probendarbietungsgerät (Beutel). Die Werte der indirekten Probenbewertungen lagen wesentlich näher beieinander. Beim Vergleich der GC-O Ergebnisse (Detektion einzelner Geruchssubstanzen) zwischen den 1 m³- und 3 m³-Prüfkammern sind allerdings nur geringe Unterschiede feststellbar (s. beispielsweise Abschnitt 4.4.4.3 und 4.4.4.4), so dass sich die Abweichungen eher über die unterschiedliche Probendarbietung erklären lassen.

Besonders deutlich sind die Differenzen zwischen der direkten und indirekten Bewertung bei B-4, B-3, B-11 und B-2 zu erkennen. Ein wesentlicher Grund für die Abweichungen könnte der verwendete Bewertungstrichter sein. Die vier Produkte wurden am Probendarbietungsgerät mit dem kleineren Trichter (12° Öffnungswinkel) bewertet. Ab Produkt B-5 wurde sich für die Trichterbauart entschieden, die auch für die direkten Bewertungen und am Vergleichsmaßstab verwendet wird. Bei B-5, B-12 und B-13 sind die Abweichungen der Mittelwerte voneinander geringer. Im Anhang werden die direkten und indirekten Hedonik-Bewertungen nach 3 Tagen verglichen (s. Anhang, Abbildung A 29). Auch hier ist zu erkennen, dass der Austausch des Trichters zu einer geringeren Differenz führte. Die Verwendung unterschiedlicher Trichter wirkte sich somit direkt auf die Intensitäts- und Hedonikbewertungen aus, wobei die Unterschiede bei der Hedonik teils auch durch die Verknüpfung mit der Intensität erklärt werden können.

Wie die durchgeführten Strömungsberechnungen (s. Anhang Abbildung A 22 und 23) zeigen, sind die Ablösegebiete bei dem kleinen Trichter mit dem größeren Öffnungswinkel wahr-

scheinlich zu groß, um die Gerüche gleichmäßig wahrnehmen zu können. Der kleine Trichter war daher für die Bewertungen mit dem verwendeten Probendarbietungsgerät nicht geeignet. Anhand der Strömungsberechnungen (s. Abschnitt 4.4.2) und den durchgeführten Bauproduktbewertungen konnte gezeigt werden, dass die Geometrie einen deutlichen Einfluss auf die Durchströmung des Trichters und die damit verbundene Probenwahrnehmung haben kann. Zukünftig sollten für vergleichbare Ergebnisse daher Trichter gleicher Bauart am Vergleichsmaßstab und für die Probendarbietung verwendet werden. Neben dem Winkel und der Trichterbauart ist auch die Eintrittsströmung bzw. die Verwendung eines geeigneten Adapters (z. B. Beutel/Trichter) von Bedeutung, welche bei den Geräten und an der Kammer ebenfalls angepasst werden sollten. Dies kann eine Begründung für die bestehenden Abweichungen der Ergebnisse bei B-5, B-12 und B-13 sein. Des Weiteren kann es sein, dass Adsorptions- oder Diffusionseffekte des Beutelmaterials eine Rolle spielten. Der Einfluss und die Eignung des Beutelmaterials wurden im Rahmen des Forschungsprojektes „Evaluierung der Methode ISO 16000-28 zur sensorischen Bewertung von Bauprodukten für Innenraumanwendungen unter Praxisbedingungen“ vertiefend untersucht [96].

### Kombination der Messverfahren

Im Folgenden wird auf die Einzelergebnisse der Bauproduktbewertungen eingegangen. Um die Kombinationsmöglichkeit der Messverfahren GC-O, ISO 16000-28 und chemische Analytik zu untersuchen, waren die nachstehenden Aspekte relevant:

- Vergleich der GC-O Messungen mit Intensitätsmessungen an verschiedenen Tagen
- Vergleich Probenahme: Trichter-Probenahmeport
- Vergleich Exsikkator und Emissionsprüfkammer
- Vergleich 3 m<sup>3</sup>- und 1 m<sup>3</sup>-Prüfkammer
- Vergleich GC-O und GC-MS Ergebnisse mit den Intensitätsbewertungen
- Variation der Probenahmehvolumina

Die indirekten Bewertungen bei den 3 m<sup>3</sup>-Prüfkammern werden in diesem Abschnitt nicht weiter berücksichtigt, da die GC-O Probenahmen an der Kammer erfolgten. Die Intensitäten der Einzelsubstanzen wurden mittels GC-O direkt bewertet (s. Abschnitt 3.4.2) und die Aussagen nach dem GC-Lauf noch einmal kontrolliert. Diese werden in den Tabellen wie folgt dargestellt: unsicher/sehr schwach (?), schwach (✓), deutlich (✓✓) und stark (✓✓✓). Die detektierten Substanzen werden in der Spalte „GC-O“ mit einem „X“ gekennzeichnet.

#### **4.4.4.1 Bewertung eines Alkydharzlackes (Vergleich über mehrere Tage)**

Der Lack B-1 wurde überwiegend mit einem holzigen oder muffigen Geruch assoziiert. Einige Probanden empfanden ihn auch als leicht stechend und möbelartig.

In Tabelle 23 sind die Hedonik und Intensitätsergebnisse der Bewertung nach ISO 16000-28 an verschiedenen Tagen (T) dargestellt.

**Tabelle 23:** Hedonik und Intensität des Alkydharzlackes B-1

<b>Tage</b>	<b>3 T</b>	<b>7 T</b>	<b>14 T</b>	<b>28 T</b>
<b>Probandenzahl</b>	10	14	15	10
<b>Empfundene Intensität [pi]</b>	9	6	4	3
<b>Hedonik</b>	-1 = leicht unangenehm	-1    0 = weder noch		-1

Tabelle 24 zeigt die Bewertung des Alkydlackes B-1 mittels GC-O an verschiedenen Tagen. Das Probenahmehvolumen betrug 4 L.

**Tabelle 24:** Bewertung des Alkydharzlackes B-1

CAS-Nr.	identifizierte Substanz	RT (GC-O) [min]	Geruchsbeschreibung	Intensität (GC-O)			
				3 T	7 T <sup>a</sup>	14 T	28 T
64-18-6	Ameisensäure?	2,2	Geruch	?	-	-	-
123-72-8,	Butanal,	~2,5	Geruch	✓	-	-	-
78-85-3	Methacrolein?						
71-36-3	n-Butanol	2,9	leichter Geruch	✓	-	-	-
110-62-3	n-Pentanal	3,2	?	?	✓	-	-
71-41-0	1-Pentanol	~4,6	Geruch	✓	-	-	-
123-05-7	n-Hexanal	5,3	Geruch	✓	✓	✓	✓
107-92-6	Buttersäure?	6	?	?	-	-	-
109-52-4	Pentansäure?	~6,7	?	?	-	-	-
109-52-4,	Pentansäure,	~7,6	?	?	?	-	-
1330-20-7	m,p-Xylol						
111-71-7,	n-Heptanal,	8,3	im Hintergrund	✓	-	-	-
109-52-4	Pentansäure						
80-56-8	α-Pinen	9,2	Geruch	✓	-	-	-
3391-86-4	1-Octen-3-ol <sup>b</sup>	10,8	pilziger Geruch	✓	✓	✓	✓
124-13-0,	Hexansäure,	~11,5	Geruch	-	✓	✓	✓
142-62-1	n-Octanal						
111-14-8,	Heptansäure,	13,3	deutlicher Geruch	✓✓	✓	-	-
2548-87-0,	trans-2-Octenal?,						
695-06-7	γ-Caprolacton?						
111-14-8,	trans-2-Octenal,	13,5	weiterer Geruch	✓	-	✓	-
2548-87-0	Heptansäure						
124-19-6	n-Nonanal	14,6	blumiger Geruch	✓✓	✓	✓✓	✓
149-57-5	2-Ethylhexansäure	~16	Geruch	?	-	✓	
	3,5,5-Trimethylhexansäure?	16,2	Geruch	✓	-	-	-
124-07-2	Octansäure?	16,5	Geruch	?	✓	-	-
	Carbonsäureester?	17,9	?	?	-	?	-
	Alkohole?	~18,1	Geruch	✓	-	-	-
	Carbonsäure?	~19	Geruch?	?	✓	?	-
3913-81-3	trans-2-Decenal	19,5	weiterer Geruch	✓	✓	✓	✓
	Furanonderivat?	20	langanhaltender Geruch	✓	-	-	-
2463-77-6	trans-2-Undecenal?	~20,7	unangenehm	✓	-	✓	✓
	Aldehyd?	21,9	angenehm	✓	-	✓	✓
	nicht identifiziert	~22,4	Geruch	-	✓	-	-
	nicht identifiziert	22,8	unangenehm	✓	-	✓	✓

Intensität: ? unsicher/sehr schwach, ✓ schwach, ✓✓ deutlich, ✓✓✓ stark

<sup>a</sup> andere Prüfperson<sup>b</sup> Spuren bei GC-MS

Es konnten mittels GC-O nach 3 Tagen die meisten Substanzen detektiert werden, bei der Bewertung nach 28 Tagen die wenigsten, was sich mit der Intensitätsbeurteilung des gesamten Produktes nach ISO 16000-28 deckt. Die Intensität der Probe wurde nach 28 Tagen ebenfalls geringer empfunden.

Die Intensitäten der einzelnen Substanzen lagen in einem Bereich von sehr schwach/unsicher bis deutlich wahrnehmbar. Mittels GC-O war es jedoch schwierig über den kompletten Zeitraum eindeutige Intensitätsänderungen der Substanzen festzustellen. Die Unterschiede begründen sich dort vermutlich eher über die Prüfer und deren Tagesformabhängigkeit, da auch Schwankungen und Unsicherheiten auftraten. Nach dem Weber-Fechner Gesetz muss sich für Geruchsstoffe die Konzentration deutlich ändern, um auch eine Änderung in der Intensität hervorzurufen [4]. Daher ist es möglich, hier mit der GC-O und der direkten Intensitätsbewertungsmethode an Grenzen zu stoßen, wenn die Konzentrationsunterschiede nicht sehr deutlich sind.

Vereinzelt korrelierten die Ergebnisse der Einzelsubstanzkonzentrationen und Intensitätsbewertungen jedoch recht gut miteinander. Beispielsweise konnte bei dem Geruchseindruck bei 13,3-13,5 Minuten ein Abklingen der Intensität festgestellt werden. Dies geht mit der Konzentration der Einzelsubstanzen (trans-2-Octenal, Heptansäure) einher.

Aufgrund der Ergebnisse ist die Empfehlung, Konzentrationsverläufe über den gesamten Prüfzeitraum eher mit anderen Methoden wie der GC-MS festzustellen. Für die GC-O Probenahmen erscheint es sinnvoll, diese vergleichend an 1-2 Tagen (z. B. am Anfang und Ende des Prüfzeitraumes) durchzuführen. Außerdem sollte bei gering riechenden Proben das Probenahmenvolumen im Vergleich zu den GC-MS Messungen zur Aufkonzentrierung erhöht werden.

#### **4.4.4.2 Bewertung eines Bodenbelags (hohe Intensität, unangenehmer Geruch)**

Bei dem Bodenbelag B-2 wurden Messungen an verschiedenen Tagen durchgeführt und die Probenahmenvolumina variiert (4 L, 8 L). Zum Vergleich erfolgten außerdem Messungen bei der 3 m<sup>3</sup>-Prüfkammer direkt am Probenahmeport und an der Trichteröffnung. Ein Stück des Bodenbelages (13,5 × 13,5 cm) wurde zudem in einen Exsikkator eingebracht.

Tabelle 25 vergleicht die Ergebnisse der 3 m<sup>3</sup>- mit der 1 m<sup>3</sup>-Prüfkammer.

**Tabelle 25:** Bewertung des Bodenbelages B-2

CAS-Nr.	identifizierte Substanz	Geruchs-Beschreibung	Intensität (GC-O)		Konzentration (GC-MS) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	
			3 m <sup>3</sup>	1 m <sup>3</sup>	3 m <sup>3</sup> (3 T)	1 m <sup>3</sup> (3 T)
64-17-5	Ethanol	-	?	-	167	277
75-15-0	Schwefelkohlenstoff	?	?	-	?	1
80-62-6	Methylmethacrylat?	leicht stechend	✓	?	9	?
100-42-5	Styrol	?	?	?	5	4
108-94-1	Cyclohexanon	-	-	-	3	4
100-52-7	Benzaldehyd	schwach	✓	?	3	4
108-95-2	Phenol	?	?	?	3	4
95-16-9	Benzothiazol	gummiartig	✓✓	✓	7	7
103-11-7	2-Ethylhexylacrylat	gummiartig, scharf	✓	?	16	9
121-33-5	Vanillin?	angenehm süßlich	✓	?	Spuren	?
119-61-9	Benzophenon	süß	✓	?	4	3

Intensität: ? unsicher/sehr schwach, ✓ schwach, ✓✓ deutlich, ✓✓✓ stark

Der Geruch wurde überwiegend als holzig und klebstoffartig beschrieben. Der Bodenbelag hatte zusätzlich eine süßliche Beinote. Geruchsbestimmende Substanzen waren vermutlich Ethylhexylacrylat, Benzothiazol und der süßliche Geruch vom Vanillin (Spuren im GC-MS). Auch der Geruch von Benzophenon kann zu dem leicht süßlichen Geruch geführt haben. Ethylhexylacrylat und Benzothiazol waren deutlich zu riechen, wobei Ethylhexylacrylat etwas weniger intensiv wahrgenommen wurde. Außerdem konnten auch Styrol, Benzaldehyd und Phenol mit sehr schwacher bis schwacher Intensität identifiziert werden. Bei weiteren Substanzen wie Schwefelkohlenstoff traten eher Unsicherheiten bei der Geruchswahrnehmung auf. Es machte dabei keinen geruchlichen Unterschied, ob die GC-O Probenahmen am Probenahmeport oder am Trichter erfolgten.

Bei den Exsikkator-Messungen war der Vanillegeruch nicht feststellbar. Insgesamt roch die Probe etwas mehr nach Lösungsmitteln. Benzothiazol und Ethylhexylacrylat konnten ebenfalls deutlich als die geruchsgebenden Substanzen festgestellt werden.

Die Intensität in der 3 m<sup>3</sup>- Kammer lag über den gesamten Prüfzeitraum bei etwa 10 pi, die Probanden empfanden den Geruch als unangenehm. Die Bewertung der Beutelluft aus der 1 m<sup>3</sup>-Glaskammer war jedoch deutlich niedriger (zwischen 1-2 pi) als in der 3 m<sup>3</sup>-Kammer. Auch die Hedonik lag zwischen leicht unangenehm und neutral.



Bei der 1 m<sup>3</sup>-Kammer und 3 m<sup>3</sup>-Kammer tauchten geringe Unterschiede während der Einzelsubstanzwahrnehmung mittels GC-O auf, die sich teilweise anhand der Konzentrationen begründen lassen. Von Ethylhexylacrylat war die Konzentration beispielsweise etwas höher in der 3 m<sup>3</sup>-Kammer als in der 1 m<sup>3</sup>-Kammer. Der deutliche Unterschied zwischen der direkten und indirekten Bewertung lässt sich jedoch eher auf die unterschiedliche Probendarbietung zurückführen (s. Abschnitt 4.4.4 Betrachtung der Hedonik und empfundenen Intensität).

#### 4.4.4.3 Bewertung eines Bodenbelages (Vergleich Exsikkator - Prüfkammer)

Die Probe B-3 wurde in der 3 m<sup>3</sup>-Prüfkammer als geruchsintensiv und unangenehm bis sehr unangenehm bewertet und ähnlich wie B-2 beschrieben. Wie auch bei dem Bodenbelag B-2 wurde B-3 in der 1 m<sup>3</sup>-Glaskammer deutlich niedriger bewertet als in der 3 m<sup>3</sup>-Kammer. Es wurden zudem die Messungen aus der Prüfkammer mit Messungen von einem Stück des Bodenbelages (13,5 × 13,5 cm) im Exsikkator verglichen.

Die Geruchssubstanzen, die anhand des wahrgenommenen Geruches (Kammermessungen) nachgewiesen wurden, sind in Tabelle 26 dargestellt. Einige geruchsrelevante Substanzen konnten nur über die zusätzliche Messung im Exsikkator charakterisiert werden. Das verwendete Prüfsystem zur Identifikation ist in der Spalte „Identifikation (GC-MS)“ gezeigt.

**Tabelle 26:** Bewertung des Bodenbelages B-3 im Vergleich mit Exsikkatormessung

CAS-Nr.	Identifizierte Substanz	RT (GC-O) [min]	Geruchsbeschreibung (Prüfkammermessung)	Identifikation (GC-MS)
67-64-1	Aceton	2,1	lösungsmittelartig	Prüfkammer
123-72-8	Butanal	2,9	Geruch	Prüfkammer
71-36-3	n-Butanol	2,9 <sup>a</sup>	-	Exsikkator
64-19-7, 3208-16-0	Essigsäure, 2-Ethylfuran	3,1 <sup>a</sup>	-	Prüfkammer
616-25-1	1-Penten-3-ol	3,1 <sup>a</sup>	-	Exsikkator
66-25-1	n-Hexanal	5,5	unangenehm	Prüfkammer
107-92-6, 109-52-4	Buttersäure, Pentansäure	~6,8	säureartig	Exsikkator
100-42-5	Styrol	8 <sup>b</sup>	?, leicht stechend	Prüfkammer
100-42-5, 106-35-4	Styrol?, 3-Heptanon	8,2 <sup>b</sup>	?	Exsikkator
110-43-0, 111-71-7	2-Heptanon, n-Heptanal	8,3 <sup>b</sup>	?, lösungsmittelartig	Exsikkator

Fortsetzung von Tabelle 26: Bewertung des Bodenbelages B-3 im Vergleich mit Exsikkatormessung

CAS-Nr.	Identifizierte Substanz	RT (GC-O) [min]	Geruchsbeschreibung (Prüfkammermessung)	Identifikation (GC-MS)
-	nicht identifiziert	10,5	?	n.n.
3391-86-4	1-Octen-3-ol	10,8	pilzig	Exsikkator
124-19-6	n-Nonanal	14,7	Geruch	Prüfkammer
18829-56-6, 124-07-2	trans-2-Nonenal, Octansäure	17	-	Exsikkator
112-31-2, 112-05-0	Decanal, Nonansäure	18	unangenehm	Exsikkator
112-05-0	Nonansäure?	19,5	?	Exsikkator
-	nicht identifiziert	20,8	?	n.n.
121-33-5	Vanillin <sup>c</sup>	23,6	angenehm, vanilleartig	n.n.
-	nicht identifiziert	24,8	Geruch?	n.n.
119-61-9	Benzophenon	25,3	Geruch	Prüfkammer

n.n. nicht nachweisbar

<sup>a</sup> Überlagerung möglich<sup>b</sup> nur nach 7 d wahrgenommen<sup>c</sup> nur per GC-O nachgewiesen

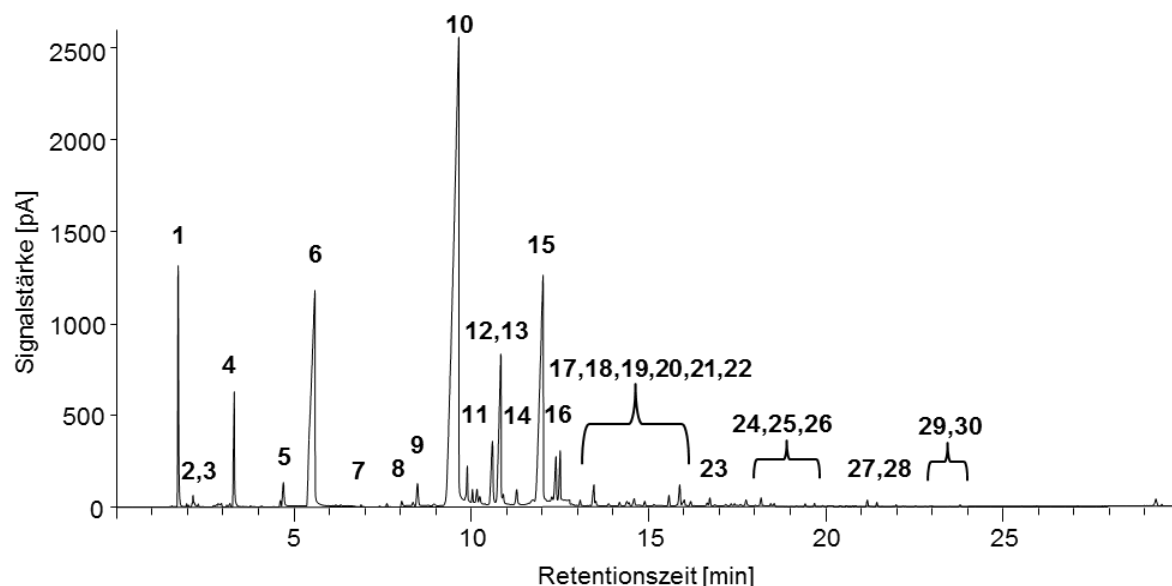
Bei dem Bodenbelag machte eher die Summe aller geruchsaktiven Verbindungen, die zum Teil sehr deutlich wahrgenommen werden konnten, den Produktgeruch aus. Mit den Exsikkatormessungen konnten einige zusätzliche Substanzen identifiziert werden, die zu der unangenehmen Geruchsnote geführt haben können. Zum Beispiel konnten die pilzig riechende Substanz 1-Octen-3-ol und die Säuren Buttersäure und Pentansäure sowie verschiedene ungesättigte Aldehyde nachgewiesen werden. Daher kann in Abhängigkeit von der Fragestellung (z. B. für die Suche nach bestimmten Substanzen) eine zusätzliche Exsikkatormessung sinnvoll sein.

#### 4.4.4.4 Bewertung von OSB-Platten (höhere Intensität, neutrale Hedonik)

Die OSB-Platten B-4 lagen während des Prüfzeitraumes sowohl bei der direkten als auch bei der indirekten Bewertung im höheren Intensitätsbereich (3 m<sup>3</sup>-Prüfkammer: 14-12 pi, 1 m<sup>3</sup>-Prüfkammer: 10-7 pi). Der Geruch wurde eher neutral empfunden, obwohl recht viele geruchsaktive Einzelsubstanzen nachgewiesen werden konnten, wie Abbildung 38 zeigt. Sonst wurden die etwas intensiver empfundenen Produkte meist auch negativer bewertet (s. dazu auch [66]). Ein Grund für die neutrale Bewertung der Holzprodukte kann sein, dass

der Geruch für die Probanden nicht fremdartig war [35, 113]. So wurden die untersuchten Kiefern Brettern B-5 (Abschnitt 4.4.4.5) ebenfalls ähnlich bewertet.

Eine Ausnahme bildete die direkte Bewertung an der Kammer B-4d. Vermutlich war hier die Intensität so hoch, dass die Probanden den Geruch als unangenehm empfanden (einzelne Probanden bewerteten die Hedonik sogar bis -4).



**Abbildung 38:** Chromatogramm von B-4d mit den geruchlich wahrgenommenen Substanzen (Zuordnung der Nummern s. Tabelle 27)

Tabelle 27 stellt die Ergebnisse der 1 m<sup>3</sup>- mit denen der 3 m<sup>3</sup>-Prüfkammer gegenüber.

**Tabelle 27:** Bewertung der OSB-Platten B-4

Nr. (Chroma- togramm)	CAS-Nr.	identifizierte Substanz	Detektion			
			GC-O 1 m <sup>3</sup>	GC-O 3 m <sup>3</sup>	GC-MS 1 m <sup>3</sup>	GC-MS 3 m <sup>3</sup>
1	67-64-1	Aceton	X	X	X	X
2	78-84-2	iso-Butanal	X	X	X	X
3	123-72-8, 78-85-3	Butanal <sup>a</sup> , Methacrolein <sup>a</sup>	X	X	X	X
4	110-62-3, 64-19-7	n-Pentanal, Essigsäure <sup>a</sup>	X	?	X	X
-	80-62-6	Methylmethacrylat	-	-	-	X
-	108-88-3	Toluol	-	-	X	X
5	71-41-0, 107-92-6	n-Pentanol, Buttersäure <sup>a</sup>	X	?	X	X
6	66-25-1	n-Hexanal	X	X	X	X
7	6728-26-3	trans-2-Hexenal	X	-	X	X

Fortsetzung von Tabelle 27: Bewertung der OSB-Platten B-4

Nr. (Chroma- togramm)	CAS-Nr.	identifizierte Substanz	Detektion			
			GC-O 1 m <sup>3</sup>	GC-O 3 m <sup>3</sup>	GC-MS 1 m <sup>3</sup>	GC-MS 3 m <sup>3</sup>
-	1330-20-7	m,p-Xylol	-	-	X	X
-	1860-39-5	iso-Heptanal	-	-		X
8	110-43-0	2-Heptanon	X	X	X	X
9	111-71-7, 109-52-4	n-Heptanal, Pentansäure	X	?	X	X
10	80-56-8, 79-92-5	$\alpha$ -Pinen, Camphen <sup>a</sup>	X	X	X	X
11	18829-55-5, 100-52-7	trans-2-Heptenal, Benzaldehyd	X	X	X	X
12	18172-67-3, 111-70-6, 3391-86-4?, 4312-99-6	$\beta$ -Pinen, 1-Heptanol <sup>b</sup> , 1-Octen-3-ol? <sup>c</sup> , 1-Octen-3-on? <sup>c</sup>	X	X	X	X
13	123-35-3, 142-62-1	Myrcen, Hexansäure <sup>a</sup>	X	X	X	X
14	124-13-0, 142-62-1	n-Octanal, Hexansäure <sup>a</sup>	X	?	X	X
15	498-15-7	3-Caren	X	?	X	X
16	99-87-6, 5989-27-5	p-Cymol, Limonen	X	X	X	X
17	-	nicht identifiziert	X	X	-	-
18	2548-87-0	trans-2-Octenal	X	X	X	X
19	111-87-5	n-Octanol, Dimethylstyrol	X	?	X	X
20	124-19-6	n-Nonanal	X	?	X	X
21	-	nicht identifiziert	X	X	-	-
22	-	nicht identifiziert	X	X	-	-
23	18829-56-6, 124-07-2	trans-2-Nonenal, Octansäure	X	X	X	X
24	-	nicht identifiziert	X	X	-	-
25	-	nicht identifiziert	X	X	-	-
26	3913-81-3	trans-2-Decenal	X	X	X	X
27	112-54-9	Dodecanal	X	X	X	X
28	-	nicht identifiziert	X	X	-	-
29	475-20-7	Longifolen?	X	X	X	X
30	121-33-5	Vanillin?	X	X	-	-

X detektiert

<sup>a</sup> Überlagerung möglich<sup>b</sup> nur bei 3 m<sup>3</sup>-Kammer nachgewiesen<sup>c</sup> nur via GC-O

Generell ergänzten sich die GC-O und die GC-MS Ergebnisse wie auch schon in vorangegangenen Versuchen sehr gut. Zwischen beiden Prüfkammern konnten kaum geruchliche Unterschiede festgestellt werden. Es konnten geruchsaktive Substanzen, die aus der Verleimung (Säuren wie z. B. Essigsäure, Buttersäure, Pentansäure) [21], dem Holz selbst (z. B. Terpene), der thermischen Zersetzung von Lignin oder der Holzcellulose sowie Lipiden [49] resultierten, gefunden werden. Dies sind beispielsweise die ungesättigten Aldehyde und 1-Octen-3-on.

#### 4.4.4.5 Bewertung von Kiefern Brettern (höhere Intensität, neutrale Hedonik)

Tabelle 28 zeigt die identifizierten geruchsaktiven Substanzen in der 3 m<sup>3</sup> -Kammer von untersuchten Kiefern Brettern B-5 und deren quantitative Ergebnisse. Während der gesamten Zeit in der Prüfkammer wurde der Geruch der Kiefern Bretter als leicht unangenehm bis neutral empfunden, obwohl die Intensität im mittleren Bereich (zwischen 5-7 pi) lag.

**Tabelle 28:** Bewertung der Kiefern Bretter B-5d

CAS-Nr.	identifizierte Substanz	Konzentration (GC-MS) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] nach				Detektion (GC-O)
		3 T	7 T	14 T	28 T	
67-64-1	Aceton	127	105	65	60	X
64-18-6	Ameisensäure <sup>a</sup>	3	2	2	< 1	-
64-19-7	Essigsäure	101	54	35	40	X
71-36-3	n-Butanol	4	3	2	3	X
110-62-3	n-Pentanal	31	26	20	10	X
71-41-0	n-Pentanol	32	21	17	7	X
66-25-1	n-Hexanal	110	87	70	28	X
109-52-4	Pentansäure	6	3	2	1	?
110-43-0	2-Heptanon <sup>a</sup>	2	1	< 1	< 1	?
111-71-7	n-Heptanal	4	3	2	2	X
80-56-8	$\alpha$ -Pinen	215	226	231	147	X
5794-03-6	Camphen	3	3	3	3	-
18172-67-3	$\beta$ -Pinen	30	30	33	21	?
123-35-3	Myrcen	7	6	7	3	?
142-62-1	Hexansäure	26	15	10	4	-
124-13-0	n-Octanal	7	5	5	4	-
498-15-7	3-Caren	219	220	240	124	?
99-87-6	p-Cymol	7	5	5	3	?
5989-27-5	Limonen	16	13	14	7	X
124-19-6	n-Nonanal	6	5	5	4	X

X detektiert

<sup>a</sup> mit Toluol quantifiziert

Zusätzlich zu den dargestellten Substanzen konnten mittels GC-O außerdem noch die geruchsaktiven Substanzen trans-2-Heptenal, trans-2-Octenal, 1-Octen-3-on und  $\alpha$ -Terpineol identifiziert werden.

#### 4.4.4.6 Bewertung von drei ähnlichen Bodenbelägen (Vergleich untereinander)

In diesem Abschnitt sollen drei ähnliche Bodenbeläge (B-6d, B-7i, B-8i) vom gleichen Hersteller miteinander verglichen werden.

Die Intensität von B-6d wurde als recht hoch bei 10 pi nach 3 und 28 Tagen beurteilt. Die hedonische Bewertung lag zwischen leicht unangenehm (nach 3 Tagen: -1,6) und unangenehm (nach 28 Tagen: -2,4) in der 3 m<sup>3</sup>-Prüfkammer. Der unangenehme Geruch wurde überwiegend als gummiartig beschrieben. Im Folgenden werden die Einzelgeruchsbewertungen der Bodenbeläge mit den GC-MS Ergebnissen dargestellt.

**Tabelle 29:** Bewertung des Bodenbelages B-6d nach 28 Tagen

CAS-Nr.	identifizierte Substanz	RT (GC-O) [min]	Geruchsbeschreibung	Intensität (GC-O)	Konzentration (GC-MS) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
64-17-5	Lösungsmittel, Ethanol?	1,7	?	?	< 1
75-15-0	Schwefelkohlenstoff <sup>a</sup>	2,8	?	?	3 <sup>b</sup>
80-62-6	Methylmethacrylat	-	-	-	20
80-56-8	nicht identifiziert, $\alpha$ -Pinen?	9,4	Geruch	✓	-
98-83-9, 4312-99-6	$\alpha$ -Methylstyrol, 1-Octen-3-on?	10,8	?	?	3
100-45-8	4-Cyanocyclohexen	12,8	?	?	< 1
-	nicht identifiziert	13,5	Geruch	✓	-
-	nicht identifiziert	13,9	Geruch	✓	-
-	nicht identifiziert	16,5	Geruch	✓	-
95-16-9	Benzothiazol	~18,3	Geruch	✓	5 <sup>c</sup>
-	nicht identifiziert	20	Geruch	✓	-
615-20-3	Benzothiazol, 2-chloro-	21,5	Geruch	✓	3
-	nicht identifiziert	24	Geruch	✓	-

Intensität: ? unsicher/sehr schwach, ✓ schwach, ✓✓ deutlich, ✓✓✓ stark

<sup>a</sup> mit Toluol quantifiziert

<sup>b</sup> 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nach 3 Tagen

<sup>c</sup> 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nach 3 Tagen

Die anderen beiden Bodenbeläge wurden indirekt bewertet (1 m<sup>3</sup>-Prüfkammer).

**Tabelle 30:** Bewertung des Bodenbelages B-7i nach 28 Tagen

CAS-Nr.	identifizierte Substanz	RT (GC-O) [min]	Geruchs- beschreibung	Intensität (GC-O)	Konzentration (GC-MS) [µg/m³]
64-17-5	Ethanol	1,7	Geruch	✓	86
75-15-0	Schwefelkohlenstoff <sup>a</sup>	2,5	unangenehm	✓	2 <sup>b</sup>
110-82-7	Cyclohexan	-	-	-	3
-	nicht identifiziert, Methylmethacrylat?	3,5	?	?	-
80-56-8	α-Pinen				2
98-83-9, 4312-99-6	α-Methylstyrol?, 1-Octen-3-on?	10,8	stechend	✓	8
124-13-0	n-Octanal	-	-	-	3
-	nicht identifiziert	14,3	?	?	-
95-16-9	Benzothiazol <sup>a</sup>	-	-	- <sup>c</sup>	4 <sup>d</sup>
-	nicht identifiziert	19,5	?	?	-

Intensität: ? unsicher/sehr schwach, ✓ schwach, ✓✓ deutlich, ✓✓✓ stark

<sup>a</sup> mit Toluol quantifiziert

<sup>b</sup> 13 µg/m³ nach 3 Tagen

<sup>c</sup> evtl. überrochen

<sup>d</sup> 8 µg/m³ nach 3 Tagen

Für den Bodenbelag B-8i ergab sich die folgende Einzelsubstanzbewertung.

**Tabelle 31:** Bewertung des Bodenbelages B-8i nach 28 Tagen

CAS-Nr.	identifizierte Substanz	RT (GC-O) [min]	Geruchs- beschreibung	Intensität (GC-O)	Konzentration (GC-MS) [µg/m³]
64-17-5	Ethanol	-	-	-	54
67-64-1	Aceton	-		-	4
75-15-0	Schwefelkohlenstoff <sup>a</sup>	2,2	schwefelartig	✓	< 1 <sup>b</sup>
64-19-7	Essigsäure	3,3	?	?	< 1
100-42-5	Styrol	8,2	?	✓	17
80-56-8	α-Pinen?	9,3	?	?	< 1
100-52-7	Benzaldehyd	-	-	-	7
98-83-9, 4312-99-6	α-Methylstyrol?, 1-Octen-3-on?	10,8	leicht stechend	✓	-
124-19-6	n-Nonanal?	14,7	leichter Geruch	✓	-
-		17,9	?	?	-
95-16-9	Benzothiazol <sup>a</sup>	18,4	gummiartig	✓✓	32 <sup>c</sup>

Intensität: ? unsicher/sehr schwach, ✓ schwach, ✓✓ deutlich, ✓✓✓ stark

<sup>a</sup> mit Toluol quantifiziert

<sup>b</sup> 21 µg/m³ nach 3 Tagen

<sup>c</sup> 84 µg/m³ nach 3 Tagen

Die Bodenbeläge waren typische Fehlgeruchsprodukte, bei denen nur wenige wahrnehmbare Substanzen zu dem Hauptgeruch führten. Einige Geruchsstoffe wurden vermutlich aufgrund von Zersetzungsreaktionen freigesetzt [7, 50, 123]. So konnten bei den beiden am unangenehmsten bewerteten Bodenbelägen B-6d und B-8i Schwefelkohlenstoff und Benzothiazol als geruchsverursachende Substanzen (in Abhängigkeit von der Konzentration) über die GC-O identifiziert werden. Bei dem Bodenbelag B-8i war außerdem Styrol von geruchlicher Bedeutung. Wilke, Jann und Brödner [123] konnten bei der Untersuchung verschiedener Bodenbeläge ebenfalls bei den Gummibodenbelägen vor allem Benzothiazol, aber auch Styrol detektieren.

Unterschiede bei der empfundenen Intensitätsbewertung zwischen B-6d und B-7i lassen sich überwiegend aufgrund der Differenzen zwischen der indirekten und direkten Bewertungsmethode erklären. Die Konzentrationsunterschiede waren bis auf Methylmethacrylat (am ODP unsicher wahrgenommen) nur gering.

Im Gegensatz zu den anderen Bodenbelägen wurde Benzothiazol bei B-7i nicht mittels GC-O wahrgenommen (bei B-6d nur schwach). Die Intensität des Produktes wurde gering am Vergleichsmaßstab beurteilt und nur leicht unangenehm bis neutral empfunden. Bei B-8i (unangenehme Hedonik) wurde die höchste Konzentration an Benzothiazol nachgewiesen und auch am ODP am intensivsten wahrgenommen. Dies bestätigt, dass Benzothiazol die hedonische Geruchswirkung negativ beeinflusst hat.

Das Beispiel der Bodenbeläge zeigt, dass die GC-O zum Vergleich ähnlicher Proben angewendet werden kann, um Unterschiede zwischen den einzelnen Proben feststellen zu können.

#### **4.4.4.7 Bewertung von Proben mit geringer Geruchsintensität**

Einige Proben lagen vor allem bei der indirekten Intensitätsmessung nach ISO 16000-28 im schwachen bis mittleren Bereich (s. Tabelle 22). Selbst wenn vergleichend die direkten Messungen an der 3 m<sup>3</sup>-Kammer höher intensiv eingestuft wurden, gelang es bei einigen Proben nicht, den als unangenehm empfundenen Geruch aufzuklären.

Bei der Dichtmasse B-9i konnte nach 14 Tagen in der 1 m<sup>3</sup>-Glaskammer mittels GC-O fast kein Geruch wahrgenommen werden. Es waren nur bei 7,8 und 21,5 Minuten Gerüche zu vermuten. Auch die Bewertung der Intensität der Probe wurde zu dem Zeitpunkt sehr schwach mit 1 pi bewertet und der Geruch als weder angenehm noch unangenehm empfunden. Somit war es schwierig, die beschriebene Geruchsart (säuerlich, holzig, muffig) Einzelsubstanzen zuzuordnen.



Ähnlich wurden bei dem emissionsarmen Klebstoff B-10i nur Essigsäure,  $\alpha$ -Pinen und vermutlich Nonanal nach 14 Tagen in einer 1 m<sup>3</sup>-Glaskammer nachgewiesen. Die Bewertung der Hedonik lag bei leicht unangenehm und die Intensität des Gesamtproduktes wurde recht gering beurteilt.

Die Tapete B-11 lag bei der indirekten Bewertung im schwachen bis mittleren Intensitätsbereich und wurde leicht unangenehm bis neutral beurteilt (3 m<sup>3</sup>-Prüfkammer/direkte Bewertung: stark und unangenehm). Über die GC-O waren aber nur wenige Substanzen wie Essigsäure und Propionsäure mit unsicherer bis schwacher Geruchswahrnehmung festzustellen, egal an welcher Kammer die Probenahmen erfolgten. In diesem Fall kann es sein, dass die Säuren bei der Bewertung an der Kammer in der Mischung deutlicher wahrgenommen wurden. Vielleicht hätte auch das Probenahmenvolumen für die GC-O Messungen erhöht werden sollen, wobei dies jedoch nicht beliebig gesteigert werden kann. Auf das Problem der Anreicherung geruchsrelevanter Substanzen und deren Wahrnehmung am ODP-Port wird ebenfalls in Untersuchungen von Geruchsemissionen aus Bauprodukten des Umweltbundesamtes hingewiesen [23].

Tabelle 32 zeigt die GC-MS Ergebnisse (geruchsaktive Verbindungen) des Urethan-Alkydharzlackes B-12 in der 3 m<sup>3</sup>-Prüfkammer und die Wahrnehmung der Substanzen mittels GC-O. Die GC-O Probenahme erfolgte am 7. Tag mit 12 L Probenahmenvolumen an der 3 m<sup>3</sup>-Prüfkammer. Der Lack wurde anfangs recht stark und unangenehm bewertet. Mit der Zeit in der Prüfkammer wurde der Lack weniger intensiv (mittlerer Bereich) und weniger unangenehm empfunden. Bei der indirekten Bewertung war der empfundene Intensitätsbereich zwischen mittel und schwach.

Die meisten der möglicherweise geruchsaktiven Verbindungen konnten nur unsicher bis schwach detektiert werden, was vermutlich an der geringen Konzentration der Einzelverbindungen lag. Es konnten noch einige Gerüche zusätzlich am ODP-Port wahrgenommen werden, aber keine Einzelsubstanzen identifiziert werden, die den unangenehmen Geruch aufklären konnten. Allerdings wurde das Gesamtprodukt auch nur sehr unspezifisch als holzig, stechend, kunststoffartig und mit einem Geruch nach Farbe beschrieben.

**Tabelle 32:** Bewertung des Urethan-Alkydharzlackes B-12d

CAS-Nr.	identifizierte Substanz	Konzentration (GC-MS) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]				Detektion (GC-O)
		3 T	7 T	14 T	28 T	
67-64-1	Aceton	21	163	34	140	?
110-62-3	n-Pentanal	4	4	4	4	?
108-88-3	Toluol	3	8	3	5	X
66-25-1	n-Hexanal	11	9	11	11	X
109-52-4	Pentansäure	2	2	3	2	?
110-43-0	2-Heptanon	1	< 1	1	1	-
111-71-7	n-Heptanal	3	3	3	3	X
80-56-8	$\alpha$ -Pinen	2	5	3	4	-
100-52-7	Benzaldehyd	3	3	4	4	-
142-62-1	Hexansäure	11	8	13	11	?
108-95-2	Phenol	3	3	3	4	?
124-13-0	n-Octanal	6	5	6	6	?
498-15-7	3-Caren	< 1	2	1	2	-
104-76-7	2-Ethyl-1-hexanol	1	2	2	2	-
100-51-6	Benzylalkohol	2	2	3	2	-
111-14-8	Heptansäure	1	1	1	1	?
124-19-6	n-Nonanal	8	8	8	9	X
149-57-5	2-Ethylhexansäure	3	3	2	2	X
124-07-2	Octansäure	2	2	2	2	?
112-31-2	n-Decanal	3	4	4	5	-

Mittels GC-O konnten somit keine Rückschlüsse auf den Geruch dominierende Substanzen gezogen werden.

Daher kann es bei den untersuchten Proben mit unangenehmen Geruch und nur wenig identifizierten geruchsaktiven Einzelverbindungen sein, dass die Substanzen synergistisch gewirkt und dann im Produkt einen Geruchseindruck hervorgerufen haben. Die Einzelsubstanzen an sich waren dann allerdings (z. B. aufgrund der höheren Geruchsschwelle) kaum wahrnehmbar.

#### 4.4.4.8 Bewertung eines Dispersionsbelagklebstoffes (direkte Bewertung)

Die Intensität der Probe B-13d wurde nach 3 Tagen in der 3 m<sup>3</sup>-Prüfkammer mit 7,9 pi bewertet. Während der gesamten Zeit in der Prüfkammer lag die Intensität im Mittel zwischen 8 und 9 pi. Der Geruch wurde nach 3 Tagen als unangenehm wahrgenommen, während der Gesamtzeit lag die hedonische Bewertung zwischen leicht unangenehm bis unangenehm. Insgesamt war die Schwankung der Hedonik bei dieser Probe recht hoch. Bei der Bewertung nach 7 Tagen bewerteten zwei Probanden die Probe beispielsweise als angenehm, zwei

weitere die Probe zwischen unangenehm und sehr unangenehm. Der Geruch wurde als holzig, würzig, eukalyptusartig, nach ätherischen Ölen und stechend bzw. essigartig beschrieben. Einige Probanden empfanden den Geruch als sellerie-, maggi-, zwiebel- oder suppenartig. Die Probe B-13i wurde ähnlich bewertet, nur etwas weniger intensiv.

Tabelle 33 vergleicht die gemittelte Auswertung der GC-O Messungen (3 m<sup>3</sup>-Kammer, Probenahmevolumina 4 und 8 L) mit den GC-MS Ergebnissen. Einige Substanzen konnten aufgrund ihrer geringen Konzentration nicht wahrgenommen werden (s. auch Tabellenspalte „Anmerkung“).

**Tabelle 33:** Bewertung des Dispersionsbelagklebstoffes B-13

CAS-Nr.	identifizierte Substanz	RT (GC-O) [min]	Geruchsbeschreibung	Intensität (GC-O)	Anmerkung
75-18-3	Dimethylsulfid	1.6	schweflig, unangenehm	✓	Spuren im GC-MS
64-17-5	Ethanol	1.7	-	?	Überlagerung?
67-64-1	Aceton	1.7	-	?	Überlagerung?
67-63-0	2-Propanol <sup>a</sup>	1.7	-	?	Überlagerung?
71-36-3	n-Butanol	2.7	butanolartig	✓	
64-19-7	Essigsäure	~7	essigartig	✓✓	RT verschoben
66-25-1	n-Hexanal	5.4	grün	✓	
67-68-5, 57-55-6	Dimethylsulfoxid, 1,2-Propandiol	-	-	?	hoher Peak
7452-79-1	Ethyl-2-methylbutyrat?	6.8	fruchtig	✓	keine Spuren im GC-MS
111-76-2	Butylglykol, evtl auch eine Säure?	8.6	schweißig, unangenehm	✓	evtl Überlagerung
67-71-0	Dimethylsulfon	8.6	schweißig, unangenehm	✓	evtl Überlagerung
80-56-8	α-Pinen	-	-	-	Konz. zu gering
100-52-7	Benzaldehyd	-	-	-	Konz. zu gering
3658-80-8	Dimethyltrisulfid	10.3	schweflig, kohlsartig	✓	Spuren im GC-MS
3391-86-4	1-Octen-3-ol/ 1-Octen-3-on	10.8	pilzig	✓	schwach, keine Spuren im GC-MS
18172-67-3	β-Pinen	-	-	-	Konz. zu gering
498-15-7	3-Caren	-	-	-	Konz. zu gering
99-87-6	p-Cymol	-	-	-	Konz. zu gering
5989-27-5	Limonen	-	-	-	Konz. zu gering
100-51-6	Benzylalkohol	-	-	-	Konz. zu gering
-	Terpen?	13.8	-	?	nicht eindeutig
124-19-6	Nonanal?	14.7	angenehm	✓	

Fortsetzung Tabelle 33: Bewertung des Dispersionsbelagklebstoffes B-13

CAS-Nr.	identifizierte Substanz	RT (GC-O) [min]	Geruchs- beschreibung	Intensität (GC-O)	Anmerkung
-	Diethylenglykol monoacetat	-	-	-	geruchsaktiv?
2217-02-9	Fenchol	15	würzig	✓	
103-09-3	2-Ethylhexylacetat	16.3	?	✓	
464-45-9	Borneol?	17	würzig, frisch	✓	Spuren im GC-MS
91-20-3	Naphthalin?	17.3	naphthalinartig	✓	nicht eindeutig
2682-20-4	2-Methyl-4-isothiazolin-3-on	17.8	leicht stechend	✓	Überlagerung
112-34-5	Butyldiglykol	~17.8	?	?	hoher Peak
7785-53-7	$\alpha$ -Terpineol, Verbenon	17.9	frisch	✓	Spuren im GC-MS
26172-55-4	5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on	-	-	-	geruchsaktiv?
628-68-2	Diethylenglykol-diacetat	-	-	?	
123-11-5	p-Anisaldehyd	19.5	anisartig	✓✓	Spuren im GC-MS
35836-73-8	Nopol	20	würzig	✓✓	
93-15-2	Methyleugenol?	23.9	nelkenartig	✓	Spuren im GC-MS
495-60-3	Zingiberen?	25	-	?	nicht eindeutig
6753-98-6	$\alpha$ -Humulen?	25	-	?	nicht eindeutig
124-17-4	Butyldiglyko-lacetat	-	-	?	hoher Peak
112-73-2	Dibutyldiglykol	-	-	?	

Intensität: ? unsicher/sehr schwach, ✓ schwach, ✓✓ deutlich, ✓✓✓ stark

Konz. Konzentration

<sup>a</sup> nur bei 3 m<sup>3</sup> Kammer

Vorherrschend waren vor allem die würzig oder frisch riechenden Substanzen mit teilweise recht geringen Einzelstoffkonzentrationen. Diese können in Summe den würzigen Geruchscharakter der Probe bewirkt haben. Beispielsweise konnte p-Anisaldehyd mittels GC-O deutlich detektiert werden, obwohl die Verbindung nur als Spurensubstanz vorlag. Die stechende säuerliche Note könnte über die vorhandene Essigsäure erklärt werden. Außerdem war ein als schweißig empfundener Geruch zu vermerken, der auch von einer Säure (Isopentansäure oder Pentansäure) stammen könnte. Diese konnte aber aufgrund der geringen Konzentration und Überlagerung durch den breiten und hohen Peak von Dimethylsulfoxid nicht identifiziert werden. Mittels sensorischer Analyse konnten allerdings in sehr geringen Konzentrationen auch schwefelhaltige Verbindungen festgestellt werden. Diese könnten zu der eher unangenehm empfundenen Beinote, die als zwiebel- oder suppenartig beschrieben

wurde, geführt haben. Besonders die schwefelhaltigen Komponenten oder niedrigen Säuren führen oftmals zu unangenehmen Gerüchen von Produkten.

Der Dispersionsbelagklebstoff B-13 war ein Anwendungsfall, bei dem die GC-O eine angemessene Ergänzungsmethode der GC-MS-Analytik und empfundener Intensitätsmethode (ISO 16000-28) war. Einige für den Hauptgeruch relevante Spurensubstanzen wären ohne die Geruchsanalyse aufgrund der geringen Konzentration vermutlich nicht erfasst bzw. nicht mitausgewertet wurden.

Ein Probenahmenvolumen von 4 und 8 L eignete sich für die sensorische Analyse. Sehr schwach riechende Substanzen konnten durch das höhere Probenahmenvolumen teils besser erkannt werden. Oberhalb der Geruchsschwelle unterschieden sich die Intensitäten der Einzelsubstanzen zumeist aber nicht so deutlich, so dass beide Messungen miteinander verglichen werden konnten.

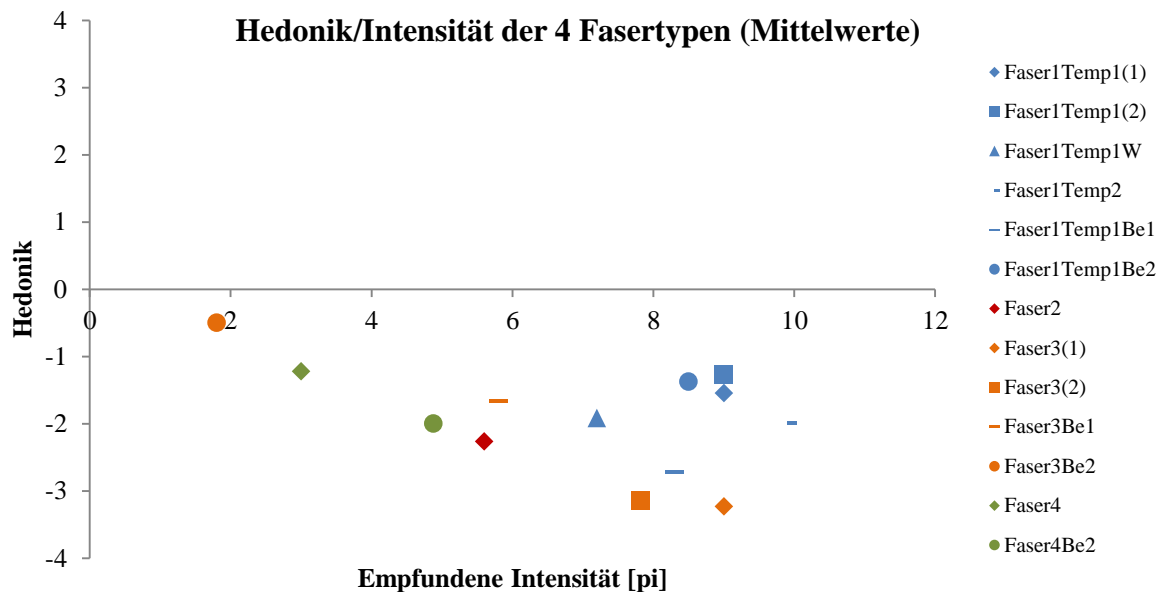
Die Untersuchungsergebnisse konnten als Grundlage für die im folgenden Abschnitt beschriebene Produktoptimierung dienen.

#### 4.4.5 Anwendung der GC-O Methode für untersuchte Naturfaserproben

Von vier Naturfasertypen wurden die Emissionen mittels der Kombination aus chemischer Analytik (GC-MS) und sensorischer Bewertung (nach ISO 16000-28 und GC-O) untersucht. Ziel war hier der Vergleich der einzelnen Fasertypen und die Geruchsminderung durch Behandlung der Fasern. Dafür waren die Intensitäts- und Hedonikbewertungen des Produktes und die Identifikation der geruchsaktiven Einzelsubstanzen (Geruchsqualität) inklusive ihrer Intensitätsbewertung von Bedeutung. Die Erkenntnisse sollten zur Produktoptimierung bzw. zur Geruchsminderung von naturfaserverstärkten Kunststoffbauteilen beitragen.

##### Betrachtung der Hedonik und Intensität

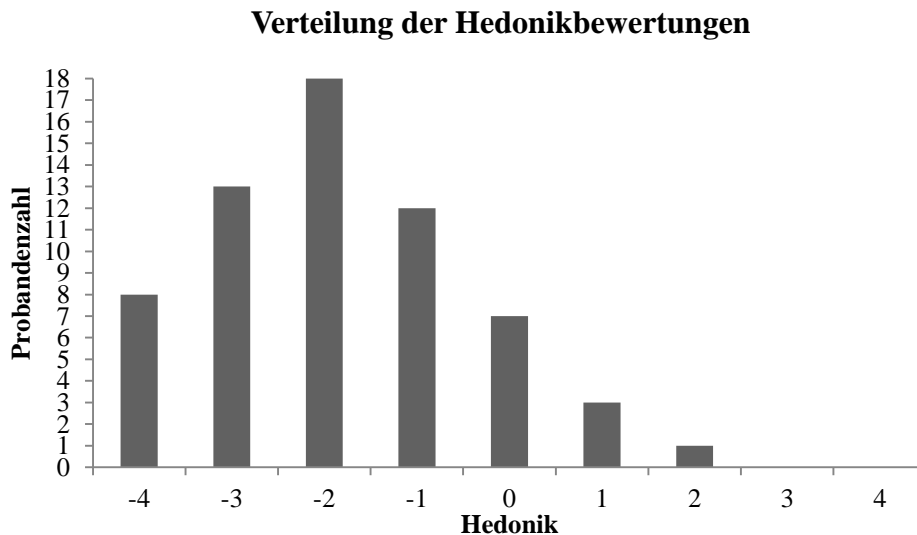
Abbildung 39 fasst die Hedonik- und Intensitätsbewertungen der untersuchten Naturfasern (Mittelwerte) zusammen. Die Geruchsart der Fasern wurde je nach Fasertyp vor allem als stall-/heuartig, säuerlich/schweißig und teils kohlartig beschrieben.



**Abbildung 39:** Hedonikbewertung vs. empfundene Intensität der untersuchten Naturfasern (Mittelwerte nach 48 Stunden)

Es fällt auf, dass der Geruchseindruck hinsichtlich der Hedonik und Intensität häufig durch Behandlung der Fasern, besonders von Fasertyp 3, verbessert werden konnte. Die Ergebnisse der Geruchsbewertungen und Betrachtungen der Einzelsubstanzen werden detaillierter im Abschnitt „Kombination der Messverfahren“ beschrieben.

Die Verteilung der einzelnen Hedonikbewertungen ist in Abbildung 40 gezeigt.



**Abbildung 40:** Verteilung der Hedonikbewertungen der Naturfasern bei 24 Probanden

Die Bewertungen der Probanden verteilten sich in einem Bereich zwischen -4 (äußerst unangenehm) und 2 (angenehm), was den recht breiten Bewertungsbereich zeigt. Von den 24 Probanden bewerteten allerdings nur 4 Personen (mindestens) einen Fasertyp positiv. Sie beschrieben den Geruch als käsig, brot-, kohl- („panierter Blumenkohl“, „Kohl“) oder sauerkraut-/essigartig, assoziierten ihn also positiv mit etwas Essbarem und Bekanntem. Die neutralen Bewertungen können vor allem auf die geringe Intensitätswahrnehmung einiger Proben (Faser3Be2, Faser4, Faser4Be2) zurückgeführt werden. Auffällig ist, dass die Fasern, bei denen vorwiegend die Säuren (vor allem die schweißig riechenden Säuren) den Geruch bestimmten, besonders negativ bewertet wurden. Die Fasern mit dem kohllartigen Geruch wurden vergleichsweise positiver bewertet. So war bei Messung Faser1Temp1Be1 der kohllartige Geruch mittels GC-O nicht mehr feststellbar, aber die Säuren deutlich wahrnehmbar (s. Abschnitt „Kombination der Messverfahren“).

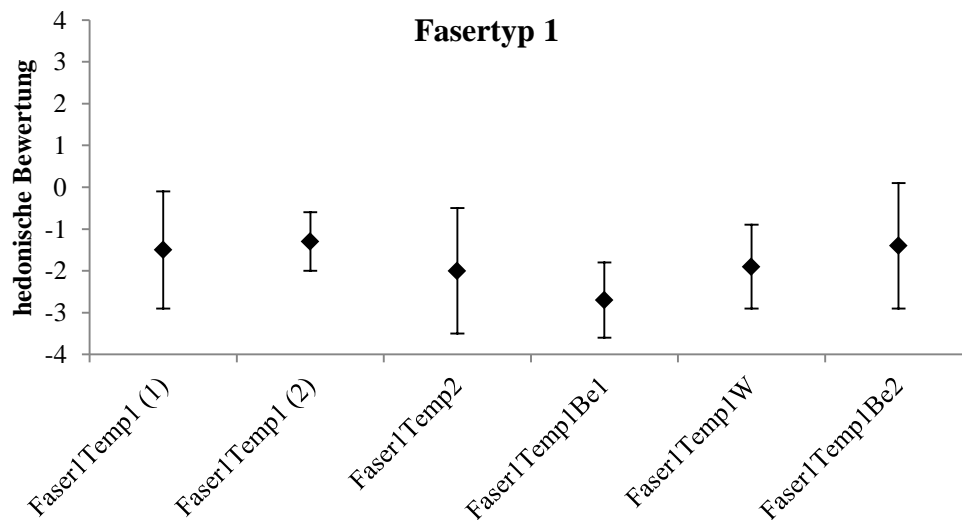
Die positiven Bewertungen bei Fasertyp 1 waren im Gegensatz zu den eher negativ empfundenen Gerüchen schlechter reproduzierbar und wirkten daher mehr stimmung- bzw. tagesformabhängig. Da die Geruchsarten weiterhin ähnlich beschrieben wurden, können beispielsweise schon die Sätttheit oder Vorerfahrungen mit dem Geruch einen Einfluss haben. Vor allem bei einem kleinen Panel können sich die Abweichungen auf die Mittelwerte auswirken. Daher sollten auch die einzelnen Probandenantworten betrachtet werden, wenn Unterschiede nicht über die VOC Ergebnisse oder die sensorische Analyse erklärt werden können.

Verglichen werden in Tabelle 34 die Bewertungen von den Probanden, die Faser1Temp1 und FaserTemp1W bewerteten.

**Tabelle 34:** Vergleich der Hedonikbewertung von Faser1Temp1 bei gleicher Panelzusammensetzung

Proband	Faser1Temp1 (1) Hedonik	Faser1Temp1 (2) Hedonik	Geruchs- beschreibung	Faser1Temp1W Hedonik	Geruchs- beschreibung
1	-3	-2	-	-2	Leder
2	-2	-1	Kohl	-1	würzig
3	1	1	panierter Blumenkohl	-1	säuerlich- bis Blumenkohl
4	-2	-2	fischig	-2	Fischfutter, säuerlich
5	-2	-2	verbrannt	-1	Holz, Naturfasern
6	1	1	Brot	-1	säuerlich
7	-2	-2	brenzlig, Röstaroma	-3	muffig

In Abbildung 41 werden die Hedonikbewertungen der Naturfasern von Fasertyp 1 in der Reihenfolge, in der sie untersucht worden sind, gezeigt. Dargestellt werden die Mittelwerte und die Standardabweichungen. Faser1Temp1 wurde vom gleichen Panel hintereinander bewertet. Die Unterschiede in der Intensität bei diesem Fasertyp bewegten sich in einem Bereich von 7,2 bis 9,0 pi (Mittelwerte).

**Abbildung 41:** Hedonikbewertung von Fasertyp 1 in Messreihenfolge (Mittelwerte und Standardabweichungen)

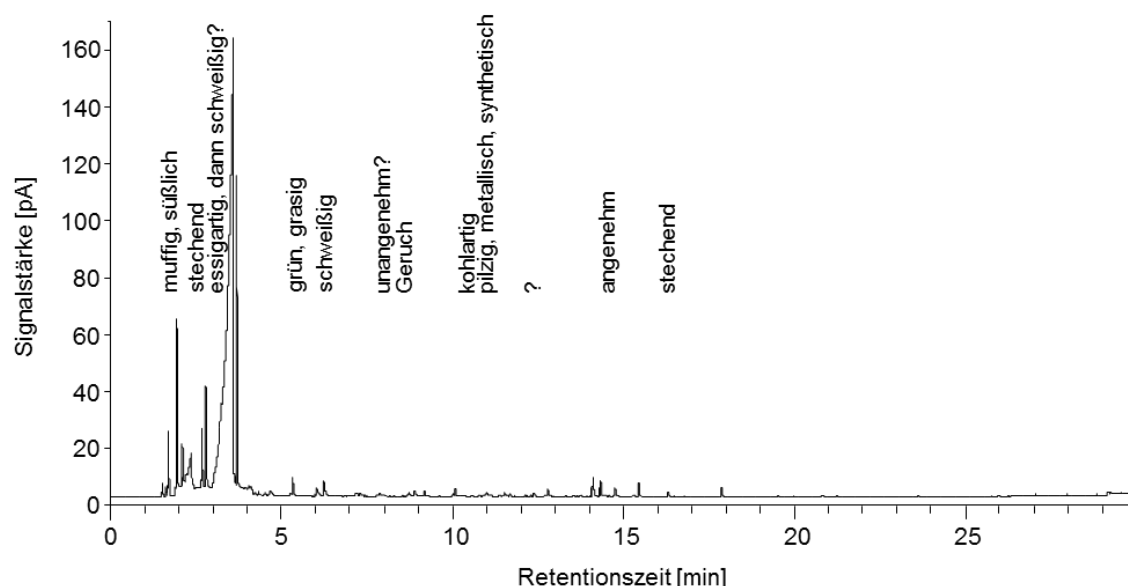
Die Hedonikergebnisse von Fasertyp 3 sind im Anhang (Abbildung A 28) dargestellt. Trotz der teils recht großen Standardabweichungen (bei Faser1Temp2 und Faser1Temp1Be lagen die einzelnen Hedonikbewertungen zwischen -4 und 1) können anhand der Mittelwerte der Fasern Tendenzen für die Produktoptimierungen gegeben werden. Da die Faserproben teils



ähnlich beschrieben wurden, sollte die Messreihenfolge hinsichtlich möglicher (unerwünschter) Gewöhnungs- oder Lerneffekte durch die Wiedererkennung von Gerüchen betrachtet werden. Ferdenzi et al. [113] stellten beispielsweise fest, dass vertraute Gerüche häufig positiver empfunden werden. Anhand von Abbildung 41 (und Abbildung A 28) und den Einzelbewertungen in Tabelle 34 ist allerdings zu erkennen, dass die Messreihenfolge vermutlich keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die hedonische Bewertung der Proben hatte. Allgemein gehen die Ergebnisse der Hedonik mit der Bewertung der Intensität und den GC-MS sowie GC-O Ergebnissen einher. Auf die Messverfahren und die untersuchten Fasertypen wird im Folgenden detaillierter eingegangen.

### Kombination der Messverfahren

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt im Vergleich zu den GC-MS Ergebnissen. Es sind die Substanzen aufgeführt, die potentiell geruchsaktiv sein können. Bei der Detektion/Identifikation wurden die Substanzen miteinbezogen, die bei allen durchgeführten Messungen mindestens zweimal, idealerweise von beiden Personen, wahrgenommen wurden. So konnten subjektive Einzelwahrnehmungen ausgeschlossen werden. Ein Chromatogramm von Faser1Temp1 mit den typischen beschriebenen Geruchsarten ist in der Abbildung 42 gezeigt.



**Abbildung 42:** Wahrgenommene Gerüche von Faser1Temp1 unbehandelt

Tabelle 35 vergleicht die GC-O Ergebnisse des Fasertypes 1. Faser1Temp1 und Faser1Temp2 sind die bei verschiedenen Temperaturen (Temp) gekochten unbehandelten Fasern.

**Tabelle 35:** Zusammenfassung der Ergebnisse mittels GC-O von Fasertyp 1

CAS-Nr.	identifizierte Substanz	Intensität (GC-O)			
		Faser1 Temp1	Faser1 Temp2	Faser1 Temp1Be1	Faser1 Temp1Be2
64-17-5	Ethanol	-	-	-	-
123-38-6	Propanal	-	-	-	-
67-64-1	Aceton	-	?	?	✓ <sup>a</sup>
79-20-9	Methylacetat	✓✓	-	✓	-
78-84-2	iso-Butanal <sup>a</sup>	✓	✓	-	-
64-18-6	Ameisensäure	-	✓	-	-
431-03-8	2,3-Butandion <sup>a</sup>	✓	✓	-	-
64-19-7	Essigsäure	✓✓	✓✓	✓✓	?
116-09-6	1-Hydroxy-2-propanon <sup>a</sup>	?	?	-	-
110-62-3	n-Pentanal <sup>a</sup>	-	?	-	-
79-09-4	Propionsäure <sup>a</sup>	?	?	?	-
108-88-3	Toluol	-	?	?	-
66-25-1	Hexanal	✓	-	✓	✓
79-31-2	Isobuttersäure	-	-	-	-
98-01-1	Furfural	-	-	-	-
98-00-0	Furfurylalkohol	-	-	-	-
503-74-2	Isopentansäure? <sup>b</sup>	✓	✓	✓	?
100-42-5, 111-71-7	Styrol?, Heptanal? <sup>b</sup>	?	-	✓	?
111-76-2	Butylglykol? <sup>b</sup>	✓	?	-	-
80-56-8	α-Pinen	-	-	-	-
18829-55-5	trans-2-Heptenal	-	-	-	-
100-52-7	Benzaldehyd	-	-	?	-
3658-80-8	Dimethyltrisulfid <sup>c</sup>	✓✓	✓	-	✓
4312-99-6, 3391-86-4	1-Octen-3-on?, 1-Octen-3-ol? <sup>b</sup>	✓✓	✓	✓✓	✓
108-95-2	Phenol?, 1-Octen-3-ol? <sup>b</sup>	✓✓	?	✓✓	✓
142-62-1	Hexansäure	?	-	?	-
124-13-0	n-Octanal	-	-	?	-
498-15-7	3-Caren	-	-	-	-
104-76-7	2-Ethyl-1-hexanol	?	-	-	-
98-86-2	Acetophenon	-	-	-	-
124-19-6	n-Nonanal	✓	✓	✓	-
2463-53-8?	trans-2-Nonenal? <sup>b</sup>	✓	?	✓	✓
112-31-2	n-Decanal	-	-	?	-

Intensität: ? unsicher/sehr schwach, ✓ schwach, ✓✓ deutlich, ✓✓✓ stark

<sup>a</sup> Überlagerung möglich<sup>b</sup> nur per GC-O nachgewiesen<sup>c</sup> GC-O und Spuren im GC-MS

Die Geruchsbewertungen von Fasertyp 1 werden in Tabelle 36 verglichen.

**Tabelle 36:** Gesamtgeruchsbewertung von Fasertyp 1

<b>Bewertung nach 48h</b>	<b>Faser1 Temp1</b>	<b>Faser1 Temp1W</b>	<b>Faser1 Temp2</b>	<b>Faser1 Temp1Be1</b>	<b>Faser1 Temp1Be2</b>
<b>Empfundene Intensität (pi)</b>	9,0 <sup>b</sup>	7,2 ± 2,7 <sup>a</sup>	9,9	8,3	8,5
<b>Hedonik (dimensionslos)</b>	-1,4 <sup>b</sup>	-1,9 ± 1 <sup>a</sup>	-2,0	-2,7	-1,4
<b>Beschriebene Geruchsart</b>	Kohl, Leder, würzig, grün, ekelhaft, Heu, geröstet, asiatische fischig, sauer, Milch-grasig, geräuchert, Gewürze, rauchig, säure, Stall, Hexanal, fischig, Brot, Blumenkohl, Teppich/ Jute, holzig, Fischfutter, Brühe, Fischfutter, Gummi, Latex, Stall, süßlich, säuerlich, Kohl, beißend Silage, Kraut, muffig, stechend, sauer, fischig, Tierfutter, Naturfasern, Naturfaser, Sauerkraut, kohlsartig, Holz				

<sup>a</sup> zum Vergleich werden die Abweichungen mitaufgeführt

<sup>b</sup> Probe wurde zweimal bewertet, Mittelwert aus beiden Messungen

Die Intensitätsbewertungen dieser Naturfaserproben waren insgesamt recht hoch. Die Geruchsempfindung war unangenehm bis sehr unangenehm. Der Fasertyp 1 wurde mit mehreren Wochen Abstand als neue Probe zur Messkontrolle noch einmal bewertet (Faser1Temp1W). Bei der Probe war die Intensität nur etwas geringer als bei der ersten Probe (Faser1Temp1), die Hedonikbewertung lag im ähnlichen Bereich. Der geringe Unterschied kann durch die andere Zusammensetzung des Panels aufgetreten sein, insgesamt liegen die Antworten aber nah beieinander. Bei der Bewertung wurden die charakteristischen Einzelsubstanzen über die GC-O teilweise etwas geringer intensiv bewertet, wobei hier auch Gewöhnungseffekte bzw. Erwartungshaltungen durch bekannte Gerüche eine Rolle gespielt haben können.

Bei Fasertyp 1 waren neben dem grasigen/heuartigen Geruchseindruck (charakteristische Substanzen: Hexanal, Heptanal) vor allem die Säuren, insbesondere Essigsäure, geruchlich von Bedeutung. Außerdem konnte ein kohlsartiger Geruch wahrgenommen werden. Die Verbindung konnte als Dimethyltrisulfid im Spurenbereich identifiziert werden. Der Geruch war bei dem Faser1Temp1Be1 nicht mehr wahrnehmbar, was mit der beschriebenen Geruchsart der Fasern übereinstimmt. Dort waren eher die Säuren geruchlich relevant. Der kohlsartige Geruch konnte bei Faser1Temp1Be2 noch wahrgenommen werden, die Säuren waren jedoch

deutlich schwächer detektierbar, weswegen die Probe vermutlich von der Hedonik ähnlich wie Faser1Temp1 empfunden wurde.

Bei einer Retentionszeit von 10,8 Minuten tauchte bei allen Proben ein pilziger Geruch auf, der bei 10,9 Minuten metallisch beschrieben wurde. Über die Geruchsart und den passenden Retentionsindex (Abgleich mit eigener Datenbank und NIST) wurden 1-Octen-3-on und/oder 1-Octen-3-ol identifiziert, die Konzentration lag allerdings unterhalb der instrumentellen Nachweisgrenze. Die genannten Substanzen konnten in einer zusätzlichen Messung mit nur 1 L Probenahmenvolumen als Verdünnungsanalyse ebenfalls geruchlich wahrgenommen werden. Bei den Messungen mit 4 und 8 L Probenahmenvolumen konnte ab einer Retentionszeit von ca. 6,8 Minuten eine weitere Säure mit schweißigem Geruch identifiziert werden (vermutlich Isopentansäure), die auch in den anderen Faserproben detektiert wurde. Bei etwa 16,5 Minuten tauchte ein leicht stechender Geruch auf, die Substanz konnte jedoch nicht eindeutig identifiziert werden. Wahrscheinlich handelte es sich um trans-2-Nonenal, da die Retentionszeit bzw. der -index und die Geruchsart (stechend) in geringer Konzentration ähnlich sind. Außerdem konnte trans-2-Nonenal auch bei der Messung des behandelten Fasertyps 4 nach Erwärmen im Exsikkator mittels GC-MS identifiziert werden. Hexanal, 1-Octen-3-on und trans-2-Nonenal sind geruchsaktive Verbindungen, die bei der Zersetzung zum Beispiel von Phospholipiden entstehen können [122]. Dimethyltrisulfid könnte aus dem Abbau der in Pflanzen enthaltenden Aminosäure Methionin entstanden sein [14].

Im Folgenden sind die Ergebnisse des weiteren Fasertyps Faser2 (unbehandelt) dargestellt.

Tabelle 37: Ergebnis GC-O Faser2

CAS-Nr.	identifizierte Substanz	RT [min]	RI [min]	Intensität (GC-O)	Geruchsbeschreibung	Anmerkung
67-64-1	Aceton	1.6-1.7	~500	?	-	-
64-19-7	Essigsäure	2.9-3.9	~614-700	✓	sauer, essigartig	-
71-36-3	n-Butanol	2.28	611	?	süßlich	-
110-62-3	n-Pentanal	-	-	-	-	-
108-88-3	Toluol	-	-	-	-	-
66-25-1	n-Hexanal	5.4	803	✓	grün	-
503-74-2	Isopentansäure?	6.62	845	✓	sauer, schweißig	Identifikation über GC-O
1330-20-7	m, p-Xylol	-	-	-	-	-
111-27-3	1-Hexanol	-	-	-	-	-
80-56-8	$\alpha$ -Pinen	9.2	931	?	-	nur nach 5 h gerochen
100-52-7	Benzaldehyd	-	-	-	-	-
4312-99-6,	1-Octen-3-on?,	10.75	979	✓	pilzig	über GC-O
3391-86-4	1-Octen-3-ol?					
108-95-2,	Phenol?	10.9	983	✓	pilzig, stechend	über GC-O
3391-86-4	1-Octen-3-ol?					
498-15-7	3-Caren	-	-	-	-	-
104-76-7	2-Ethyl-1-hexanol	-	-	-	-	-
98-86-2	Acetophenon	-	-	-	-	-
124-19-6	n-Nonanal	14.6	1086	✓	angenehm	-
112-31-2	n-Decanal	-	-	-	-	-

Intensität: ? unsicher/sehr schwach, ✓ schwach, ✓✓ deutlich, ✓✓✓ stark

RT: Mittelwert der Retentionszeiten aller gemessenen Proben

RI: Mittelwert der Retentionsindizes aller gemessenen Proben bezogen auf Alkanstandard (14.11.14)

Für die Geruchsbewertung mittels Vergleichsmaßstab ergab sich folgendes Ergebnis:

Tabelle 38: Gesamtgeruchsbewertung von Fasertyp 2

Bewertung nach 48h	Faser2
Empfundene Intensität (pi)	5.6
Hedonik (dimensionslos)	-2.3
Beschriebene Geruchsart	heuartig, stechend, ammoniakartig, fischig, säuerlich, holzig, stallartig, muffig

Faser2 lag im mittleren Intensitätsbereich und wurde unangenehm bewertet. Die Wahrnehmung stimmt mit den Ergebnissen der GC-O überein. Vor allem die Säuren führten zu dem unangenehmen Gesamtgeruch, der jedoch weniger intensiv als bei Fasertyp 1 empfunden

wurde. Bei Faser2 konnten Essigsäure und Isopentansäure (Detektion via GC-O) als Hauptgeruchsverursacher identifiziert werden. Bei 10,8 und 10,9 Minuten konnten außerdem die pilzig riechenden Substanzen 1-Octen-3-on oder/und 1-Octen-3-ol wahrgenommen werden.

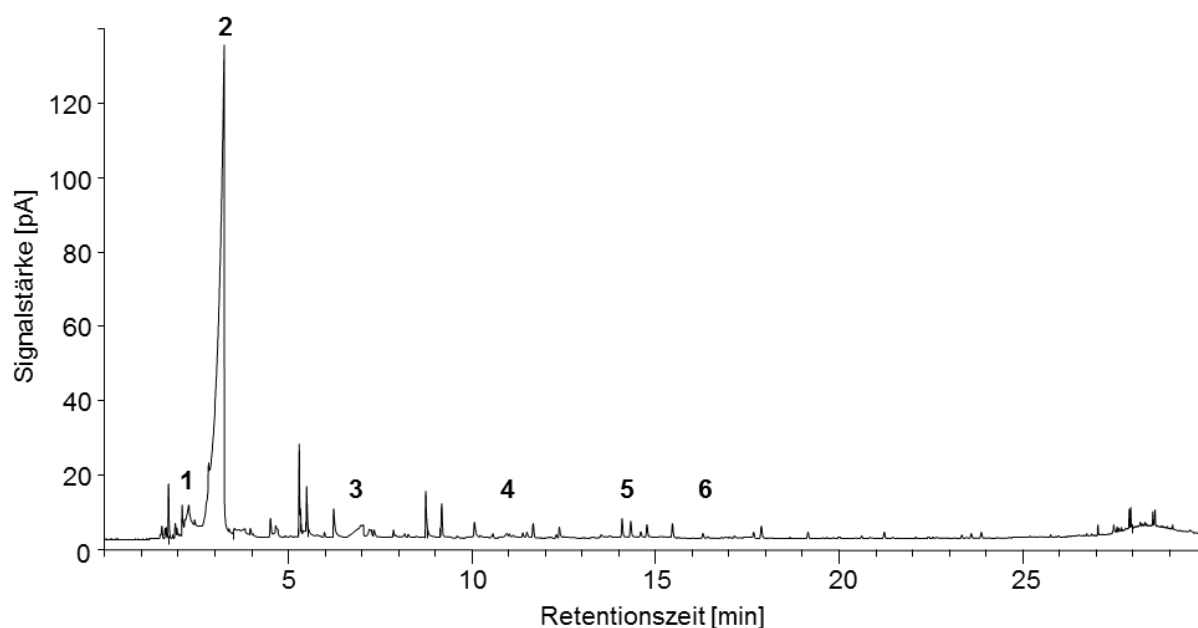
In der Tabelle 39 sind die GC-O Ergebnisse vom Fasertyp 3 dargestellt.

**Tabelle 39:** Zusammenfassung der Ergebnisse mittels GC-O vom Fasertyp 3

CAS-Nr.	identifizierte Substanz	Intensität (GC-O)			Anmerkung
		Faser3	Faser3 Be1	Faser3 Be2	
67-64-1	Aceton	-	✓	-	
	nicht identifiziert	✓	-	✓	Überlagerung möglich
64-18-6	Ameisensäure	-	-	-	Überlagerung möglich
64-19-7	Essigsäure	✓✓	✓✓	✓	
79-09-4	Propionsäure	-	-	-	Überlagerung möglich
79-31-2	Isobuttersäure	-	-	-	Überlagerung möglich
108-88-3	Toluol	?	-	?	evtl wahrgenommen
66-25-1	n-Hexanal	-	-	?	
513-85-9	2,3-Butandiol	-	-	-	
98-01-1	Furfural	-	-	-	
503-74-2	Isopentansäure?	✓✓	✓	-	
116-53-0	2-Methylbuttersäure	?	-	-	nicht eindeutig
109-52-4	Pentansäure	-	-	-	unbehandelt, nur einmal Geruchseindruck
96-48-0	Butyrolacton	-	-	-	
80-56-8	α-Pinen	?	-	-	
100-52-7	Benzaldehyd	-	-	-	
4312-99-6,	1-Octen-3-on?,	✓	✓	?	Identifikation über GC-O
3391-86-4	1-Octen-3-ol?				
124-13-0	n-Octanal	-	-	-	
498-15-7	3-Caren	-	-	-	
104-76-7	2-Ethyl-1-hexanol	-	-	-	
98-86-2	Acetophenon?	✓	-	-	evtl. Tenaxbruchstück
124-19-6	n-Nonanal	✓	✓	✓	teils nur sehr schwacher Geruch
2463-53-8?	trans-2-Nonenal ?	✓	?	✓	
112-31-2	n-Decanal	-	?	?	

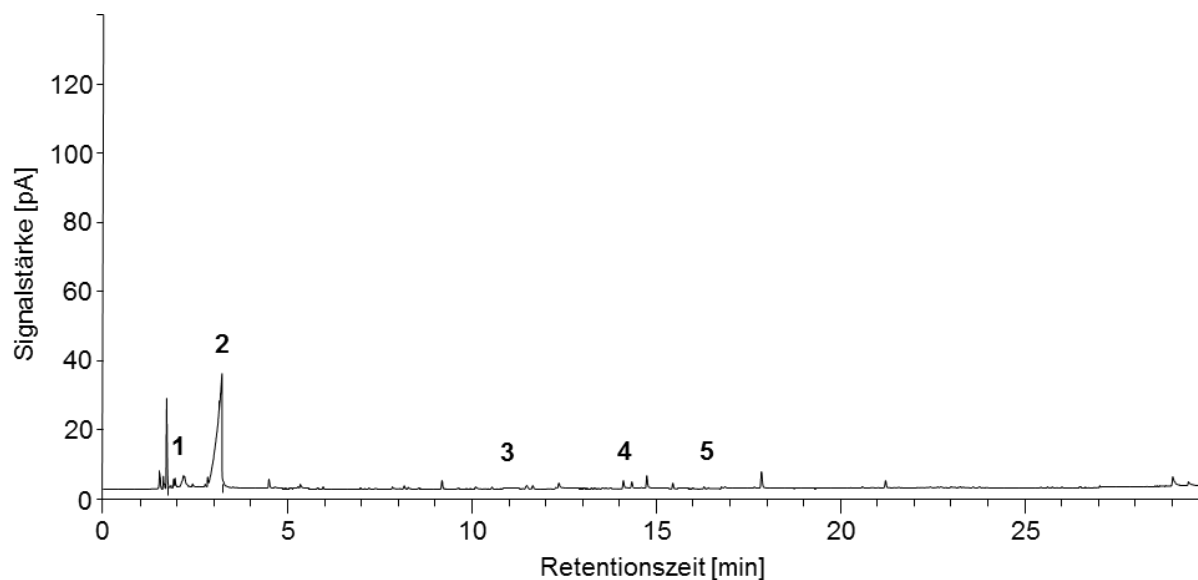
Intensität: ? unsicher/sehr schwach, ✓ schwach, ✓✓ deutlich, ✓✓✓ stark

Abbildung 43 zeigt ein Chromatogramm der unbehandelten Fasern (Probenahme nach 5 Stunden).



**Abbildung 43:** Chromatogramm des unbehandelten Fasertyps 3 (1: nicht identifiziert, 2: Essigsäure, 3: Isopentansäure, 4: 1-Octen-3-on?/1-Octen-3-ol?, 5: n-Nonanal, 6: trans-2-Nonenal?/nicht identifiziert)

Abbildung 44 zeigt ein Chromatogramm des behandelten Fasertyps (Faser3Be2).



**Abbildung 44:** Chromatogramm von Faser3Be2 (1: nicht identifiziert, 2: Essigsäure, 3: 1-Octen-3-on?/1-Octen-3-ol?, 4: n-Nonanal, 5: trans-2-Nonenal?)

Die Geruchsbewertungen von Fasertyp 3 werden in Tabelle 41 verglichen.

**Tabelle 40:** Gesamtgeruchsbewertung von Fasertyp 3

<b>Bewertung nach 48h</b>	<b>Faser3</b>	<b>Faser3Be1</b>	<b>Faser3Be2</b>
<b>Empfundene Intensität (pi)</b>	9,0	5,8	1,8
<b>Hedonik (dimensionslos)</b>	-3,2	-1,7	-0,5
<b>Beschriebene Geruchsart</b>	säureartig, stechend, schweißig, faulig	säureartig, käseartig	säureartig, holzig

Der unbehandelte Fasertyp 3 wurde mit hoher Intensität und als sehr unangenehm bewertet. Durch Behandlung (besonders durch Be2) konnte die Intensität deutlich verringert und die hedonische Wirkung verbessert werden. Die Geruchswahrnehmung war bei diesem Fasertyp nach Behandlung deutlich weniger intensiv als bei Fasertyp 1. Dies stimmt mit den Einzelgeruchsbewertung der GC-O und den festgestellten Konzentrationen der Substanzen überein. Geruchlich konnten weniger Substanzen detektiert werden, beispielweise konnte auch Dimethyltrisulfid nicht nachgewiesen werden (s. auch Abbildung 43 und 44). Die Ergebnisse zeigen, dass bei Fasertyp 3 vor allem die Säuren geruchlich bedeutend waren. Allerdings müssen dabei auch die GC-MS-Auswertungen betrachtet werden, da nicht alle Substanzen mittels GC-O wahrgenommen werden konnten, obwohl sie geruchsaktiv sind. Durch die hohe Konzentration an Essigsäure kam es zu geruchlichen Überlagerungen. 2-Methylbuttersäure und Pentansäure konnten aufgrund der geringen Konzentration und der ähnlichen Geruchsart der Isopentansäure nicht eindeutig identifiziert werden. Bei der Kammermessung kann es jedoch sein, dass sich die Säuren synergistisch verhalten und so zusammen zu dem säureartigen, schweißigen Geruch beigetragen haben, auch wenn sie einzeln kaum nachweisbar waren. So können sie bei den herzustellenden gepressten Faserplatten eine Rolle spielen.

Anhand von Isopentansäure, die einen schweißigen, käsigen Geruch hat, ist der Unterschied durch Behandlung der Fasern bei der beschriebenen Geruchsart, empfundener Intensität und Hedonik erklärbar. Die Konzentration an Isopentansäure lag bei der unbehandelten Faser zwischen 7-11 µg/m<sup>3</sup>, sie konnte deutlich wahrgenommen werden. Bei Faser3Be1 war Isopentansäure nur noch im Spurenbereich nachweisbar, konnte aber nicht mehr quantifiziert werden. Der Gesamtgeruch der Fasern wurde neben säureartig zusätzlich als käseartig beschrieben. Mittels GC-O war Isopentansäure (ab ca. 6,8 Minuten) auch noch schwach riechbar. Bei Faser3Be2 konnte der Geruch bei der Bewertung nach ISO 16000-28 und auch am ODP nicht mehr wahrgenommen werden (s. Abbildung 44). Im Spurenbereich konnte die



Säure nicht mehr identifiziert werden, so dass vermutlich nur noch Essigsäure für den als „säureartig“ beschriebenen Gesamtgeruchseindruck verantwortlich war, wobei diese bei Faser3Be2 ebenfalls in deutlich geringerer Konzentration als bei dem unbehandelten Fasertyp Faser3 nachgewiesen wurde.

Tabelle 41 zeigt die Ergebnisse von Fasertyp 4. Faser4 ist der unbehandelte Fasertyp.

**Tabelle 41:** Gesamtgeruchsbewertung von Fasertyp 4

<b>Bewertung nach 48h</b>	<b>Faser4</b>	<b>Faser4Be2</b>
<b>Empfundene Intensität (pi)</b>	3,0	4,9
<b>Hedonik (dimensionslos)</b>	-1.2	-2
<b>Beschriebene Geruchsart</b>	Blumenkohl, Stall, Silage, sauer, Schweinestall, muffig, Fischfutter, säureartig,holzig, Heu, Naturfaser,Trockenfutter	Schweiß, muffig, Silage, Heu, Holz, Toastbrot, säuerlich,muffig

Geruchlich konnten bei Faser4 Essigsäure (sehr schwach), Hexanal (schwach), Isopentansäure (sehr schwach), 1-Octen-3-on/1-Octen-3-ol (schwach), Nonanal (sehr schwach) und trans-2-Nonanal (sehr schwach bis schwach) detektiert werden. Nur sehr unsicher konnte außerdem Dimethyltrisulfid wahrgenommen werden. Bei Faser4 und Faser4Be2 waren geringe Unterschiede bei der Intensitäts- und Hedonikbewertung des Gesamtproduktes festzustellen. Dies kann einerseits an der Statistik und Zusammensetzung des Panels liegen, die sich leicht unterschied. Andererseits kann die unterschiedliche Essigsäure- und Hexanalkonzentration eine Erklärung sein. Die Konzentration der Essigsäure stieg während der Zeit in der Prüfkammer bei Faser4Be2 an, weswegen Faser4Be2 nach 48 Stunden vermutlich ähnlich wie Faser4 bewertet wurde.

Faser2, Faser3Be1, Faser4 und Faser4Be2 wurden recht ähnlich mittels Vergleichsmaßstab bewertet und beschrieben. Bei den Fasern war bei etwa 6,8 Minuten ein säureartiger schweißiger Geruch wahrzunehmen, der von der im Spurenbereich detektierten Isopentansäure resultierte. Bei Fasertyp 4 war der Geruch mittels GC-O bei einigen Messungen nur unsicher nachweisbar und konnte auch per GC-MS im Spurenbereich nicht mehr identifiziert werden. Daher wurden zusätzlich 35 g der Fasern zur Aufkonzentrierung der Substanzen in einen Exsikkator eingebracht und zu verschiedenen Zeiten Proben gezogen. Nach einigen Tagen wurden die Fasern im Exsikkator kurzzeitig erwärmt. Anschließend erfolgte die Probenahme.

Isopentansäure konnte über die GC-MS nachgewiesen werden. Außerdem konnte die Verbindung trans-2-Nonenal bei etwa 16,3 Minuten (Retentionszeit GC-O) charakterisiert werden. Aufgrund des Geruchscharakters und der Retentionszeit liegt es nahe, dass trans-2-Nonenal auch in den anderen Fasern vorhanden war.

Anhand der untersuchten Fasern konnte gezeigt werden, dass sich die Bewertungen nach ISO 16000-28 (empfundene Intensität, Hedonik und Geruchscharakter), GC-O und GC-MS bei der Untersuchung geruchlich auffälliger Produkte zumeist sehr gut ergänzten, so dass der Ansatz weiterverfolgt werden sollte. Besonders bei den Vergleichsmessungen konnte anhand der Faseruntersuchungen gezeigt werden, dass die Geruchsmessungen nach ISO 16000-28 angewendet werden können, weil viele Einflüsse wie die Trichterart oder die Kammerbedingungen (im Falle der Naturfasern wurden die Proben immer indirekt verrochen) konstant blieben. Wenn Schwankungen bzw. deutliche Unterschiede bei den Probandenantworten (Zusammensetzung des Probandenkollektives, Anzahl der Personen) auftraten, eignete sich die abschließende Betrachtung der GC-O-Analyseergebnisse, um diese aufzuklären. Auch Konzentrationsunterschiede bei den Einzelsubstanzen stimmten oftmals mit den GC-O-Daten und den Intensitätsmessungen sowie der beschriebenen Geruchsart des Gesamtproduktes überein.

Somit konnten die sensorischen Verfahren und die chemische Analytik kombiniert und bei den untersuchten unterschiedlich behandelten Naturfaserproben nützliche Informationen für die Produktoptimierung gegeben werden.

## 4.5 Empfehlungen für Produktuntersuchungen

In diesem Abschnitt sollen auf Grundlage der durchgeführten Produktuntersuchungen Empfehlungen für die sensorische Bewertung von Emissionen aus Konsumgütern und Bauprodukten (v.a. mittels GC-O) gegeben werden.

Bei allen sensorischen Untersuchungen sollte das Ziel der Messungen bzw. das Interesse seitens des Herstellers beachtet werden, da insbesondere die Analyse und die Auswertung sonst sehr zeit- und kostenintensiv werden können. Des Weiteren sind Aspekte wie die Erfahrung und Anzahl der Probanden, das Probenahmenvolumen und die Wahl des Prüfsystems entscheidend.

### Ziel der Messungen

Bei den durchgeführten Produktuntersuchungen war ein Ziel die Aufklärung von Störgerüchen. Dafür wurde zwischen geruchsaktiven und -inaktiven Substanzen mittels GC-O unterschieden und die wahrgenommenen Substanzen, welche teilweise in Spurenmengen vorkamen, mit dem Produktgeruch verglichen. Neben der reinen Identifikation wurde im Bedarfsfall, z. B. bei Vergleichsmessungen ähnlicher Produkte, auch die Intensität der Substanzen bewertet. Bei den Duftprodukten hingegen stand die Identifikation der emittierten Duftstoffe im Vordergrund. Hier konnte die GC-O zur Unterstützung der VOC-Analytik verwendet werden, um geruchsrelevante Substanzen, die in geringer Konzentration emittiert wurden, zu detektieren.

Bei den Produkten, die in der Emissionsprüfkammer untersucht worden sind, waren außer dem Screening nach geruchsrelevanten Substanzen auch deren Intensitäten von Bedeutung. So konnte die GC-O in Kombination mit anderen sensorischen Messverfahren (hedonische Bewertung und empfundene Intensitätsmethode) verwendet werden, um bei geruchlich auffälligen Produkten (z. B. mit intensiven, unangenehmen Geruch) die Geruchsursache aufzuklären.

Die GC-O-Analyseergebnisse waren jedoch sehr produktabhängig, so dass nicht immer eine Identifizierung der geruchsverursachenden Einzelsubstanzen möglich war. Aufgrund der sehr geringen Konzentration konnten einige Substanzen nicht mittels GC-MS charakterisiert werden. Allerdings können die wahrgenommen (aber nicht charakterisierbaren) Substanzen besonders im Rahmen von Produktentwicklungen für den Hersteller dennoch hilfreich sein bzw. ihm möglicherweise Hinweise auf entstehende Substanzen geben.

Bei einigen Proben konnten nachgewiesene Geruchssubstanzen nicht mittels GC-O am Geruchsport wahrgenommen werden (s. auch Abschnitt 4.2.7 und Abschnitt 4.4.4.7). Dies kann beispielsweise an der höheren substanzspezifischen Geruchsschwelle gelegen haben. Außerdem kann es sein, dass die Substanzen in der Mischung den Geruchseindruck verursachen und die Einzelstoffkonzentrationen für eine Wahrnehmung zu niedrig waren.

Wenn ein geruchsaktives Produkt untersucht werden soll, empfiehlt es sich, zunächst ein Screening mittels GC-MS auf toxische Substanzen durchzuführen, damit der entsprechende Retentionsbereich nicht mit verrochen wird. Anschließend kann ein sensorisches Vorabscreening nach geruchsaktiven Substanzen erfolgen. Die Analyse mittels GC-O eignete sich, um gezielt nach Substanzen zu suchen (s. auch Abschnitt 4.2.6). Produktabhängig sollte daher entschieden werden, ob eine komplette Geruchsanalyse ratsam ist oder ob es ausreicht, die Hauptgeruchssubstanzen bzw. Zielsubstanzen zu charakterisieren. Eine zusätzliche Intensitätsbeurteilung kann bei Bedarf und Nutzen durchgeführt werden.

#### Erfahrung und Anzahl der Probanden

Um die den Geruch verursachenden Einzelsubstanzen herauszufinden, spielen vor allem die Erfahrung und das Training der Probanden bei der sensorischen Analyse mittels GC-O eine große Rolle. Wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, konnten die Probanden, wenn sie schon einige Proben verrochen hatten, Gerüche immer besser aufgrund ihres Geruchsscharakters (und ihrer Retentionszeit) wiedererkennen und zuordnen. Die Bewertung der Intensität während des GC-Laufes fiel ihnen ebenfalls leichter. Daher sind neben trainierten auch möglichst erfahrene Prüfpersonen bei der direkten Intensitätsbewertung zu empfehlen. So können auch mit einer geringeren Prüferanzahl (und Wiederholungsmessungen) die Störsubstanzen und andere zu dem Gesamtgeruch beitragende Einzelsubstanzen charakterisiert werden. Außerdem sollten die Probanden mit dem Geruch des Gesamtproduktes vertraut sein, um die für den Geruch verantwortlichen Substanzen wiedererkennen zu können. Eine Erhöhung der Probandenanzahl kann bei Produkten mit einer hohen Anzahl an Geruchssubstanzen (z. B. bei den Duftprodukten) sinnvoll sein, wenn eine komplette Geruchsstoffanalyse erfolgen soll (s. Abschnitt 4.2.7).

Außerdem ist es ratsam, eine interne Geruchsstoffdatenbank (s. Abschnitt 3.2.5) aufzubauen, um die Identifikation der unbekannten Substanzen zu erleichtern.

### Probenahmevermögen

Ein weiterer zu beachtender Aspekt bei der sensorischen Analyse ist das Probenahmevermögen. Dieses sollte, sofern möglich, anhand der Geruchsstärke der Probe abgeschätzt werden. Bei sehr stark riechenden Proben (s. Abschnitt 3.4.3) war bei den Exsikkatormessungen ein Probenahmevermögen von 0,5-1 L ausreichend (ansonsten 2 L).

In der Emissionsprüfkammer erschien bei den getesteten Produkten vor allem ein Volumen von 4 L, wie auch bei der GC-MS-Probenahme, und 8 L geeignet (s. Abschnitt 4.4.5), da manche Geruchsstoffe in nur sehr geringer Konzentration vorkamen. Für die Bestimmung der Hauptgeruchssubstanzen kann auch eine Verdünnung (z. B. 1 L) oder ein höheres Probenahmevermögen (in der vorliegenden Arbeit bis zu 12 L) verwendet werden. Es empfiehlt sich, für mögliche Wiederholungsanalysen, probenabhängig zusätzliche Probenahmen durchzuführen und das Probenahmevermögen ggf. anzupassen. Außerdem können die Proben erst nach dem Screening auf toxische Substanzen verrochen werden.

Bei Proben mit geringer Geruchsintensität kann es schwierig sein, das Probenahmevermögen soweit zu erhöhen, dass die Geruchssubstanzen mittels GC-O wahrnehmbar sind. Außerdem könnten bei der Analyse die geruchsrelevanten Substanzen durch die hohen Konzentrationen der anderen Verbindungen überlagert werden. Um das Röhrchen durch ein zu hohes Probenahmevermögen auch nicht zu überladen, ist es ratsam, die Messungen ergänzend in einem anderen Prüfsystem (z. B. einem statischen System wie dem Exsikkator) durchzuführen (s. auch Abschnitt 4.4.4.3 und Abschnitt 4.4.5: Fasertyp 4).

### Exsikkatormessungen

In der vorliegenden Arbeit wurden die bedufteten Produkte und einige Produkte mit einem Störgeruch im statischen System Exsikkator untersucht. Vorteile dieses Prüfsystems sind, dass es technisch einfach ist und die Probenahme schnell durchgeführt werden kann. Die Substanzen können sich im Dampfraum anreichern. So können ggf. auch einige gering konzentrierte Geruchssubstanzen detektiert werden. Zudem besteht zu manchen Produkten (z. B. Autobedufte) im Realfall ein direkter Kontakt in einem kleinen Raum, so dass auch hier die Messung im Exsikkator zu empfehlen ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Konditionierungszeit recht kurz ist und bei Unsicherheiten mehrere zusätzliche Probenahmen (Wiederholungen) erfolgen können.

Ein wesentlicher Nachteil des statischen Systems ist, wie auch in Abschnitt 4.2.7 beschrieben, dass im Prinzip keine quantitative Aussage möglich ist, da z. B. kein kontrollierter Luftaustausch stattfindet und die Durchmischung nicht geregelt wird. Dies bezieht sich auch auf die Intensitätsbewertung mittels GC-O. Maximal bei Vergleichsmessungen ähnlicher Proben können Unterschiede im Intensitätsempfinden erklärt werden (s. beispielweise Tabelle 21). Allerdings waren häufig geruchsaktive Substanzen im Spurenbereich, wo eine Quantifizierung nicht mehr möglich war, für den Produktgeruch relevant. Daher kann ein Kurztest im Exsikkator bei einer Produktuntersuchung mittels GC-O aus Zeit- und Kostengründen angebracht sein, um einen Überblick über die volatilen Substanzen zu bekommen.

### Mikrokammer

In Abschnitt 4.1.4 wurden einige Produkte in der Mikrokammer untersucht. Auch hier kann bei nahem Kontakt zu den Produkten und Freisetzung der Duftstoffe durch Aktivierung, wie bei den bedufteten Printprodukten (s. Abschnitt 4.2.4), die Methode sinnvoll sein. Das Screening in dem dynamischen System mit definiertem Luftwechsel ist ebenfalls sehr schnell und bei Bedarf können die Proben auch bei einer anderen Temperatur vermessen werden.

Bei den getesteten Produkten waren die qualitativen Analysenergebnisse der bedufteten Printprodukte mit denen aus dem Exsikkator vergleichbar. Teils konnten per GC-MS weitere Substanzen nachgewiesen werden, wobei diese auch mittels GC-O mit beiden Systemen (Exsikkator und Mikrokammer) wahrnehmbar waren.

Allerdings müssen die Produkte durch die geringe Fläche der Mikrokammer entsprechend klein sein. Das bedeutet, dass viele Produkte nicht zerstörungsfrei untersucht werden können und die Konzentration der interessierenden Substanzen gering sein kann (s. Abschnitt 3.5.1 und 4.2.4). Da die Störsubstanzen nicht im Produkt homogen verteilt vorliegen müssen, kann es sein, dass das untersuchte Material die Substanzen nicht oder nur in Spuren enthält. Die Ergebnisse sind zudem nicht immer auf die Emissionsprüfkammer übertragbar, daher können auch bei der Methode eher qualitative Aussagen getroffen werden.

### Emissionsprüfkammer

In der Emissionsprüfkammer sind die Quantifizierung der emittierten Substanzen und eine Übertragung der Ergebnisse auf Innenräume möglich. Folglich können die mittels GC-O bestimmten Einzelstoffintensitäten auch mit den quantitativen Daten verglichen werden. Außerdem kann die Bewertung mittels GC-O mit anderen sensorischen Bewertungsmethoden (Hedonik, empfundene Geruchsintensität) an der Emissionsprüfkammer kombiniert werden (s. Abschnitt 4.4). Produkte können somit umfassender sensorisch untersucht werden. Wenn Interesse seitens des Herstellers besteht, kann eine Gesamtproduktbewertung erfolgen und bestenfalls die Geruchsursache aufgeklärt werden. Hierbei sind allerdings immer noch die Einschränkungen durch Umgebungseinflüsse und den menschlichen Faktor (Subjektivität, Tagesformabhängigkeit) zu beachten.

Das Prüfkammerverfahren ist jedoch mit einem größeren Zeit- und Kostenaufwand verbunden. Die Untersuchung der Produkte in der Emissionsprüfkammer ist komplexer (z. B. bei der Probenvorbereitung und den einzustellenden Prüfparametern) und zeitaufwendiger (z. B. durch die längere Konditionierungszeit). Das Probenahmenvolumen muss für die GC-O dem Produkt entsprechend angepasst werden, um die Geruchssubstanzen detektieren zu können (s. oben). Anhand der durchgeführten Produktuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass es bei einigen Produkten (z. B. mit geringer Geruchsintensität) nicht immer möglich war, einzelne Geruchssubstanzen wahrzunehmen. In Einzelfällen kann dann wiederum eine Messung im statischen System sinnvoll sein (s. oben und Abschnitt 4.4.5).

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Gerüche aus Konsumgütern und Bauprodukten können das Wohlbefinden des Menschen in Innenräumen beeinflussen. Vor allem unangenehme oder produktuntypische Gerüche führen häufig zu Belästigungen und Besorgnis über mögliche negative gesundheitliche Auswirkungen. Der Aufklärung und Bewertung von unerwünschten Produktgerüchen kommt daher eine immer größere Bedeutung zu.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Anwendbarkeit und Eignung des personengebundenen Verfahrens der TD-GC-O bei Emissionsmessungen von geruchsaktiven Konsumgütern (beduftet und unbeduftet) sowie einigen Bauprodukten in Kombination mit der chemischen Analytik mittels TD-GC-MS untersucht werden. Es wurde gezeigt, dass die GC-O trotz des verbundenen Aufwandes bei geruchlich auffälligen Produkten sinnvolle Zusatzinformationen zu der klassischen VOC-Analytik liefern kann. Hierbei waren der mit Geruchsmessungen verbundene Zeit- und Messaufwand sowie die Probanden (beispielsweise Anzahl, Training, Erfahrung) als entscheidende Faktoren zu beachten, wobei das jeweilige Ziel der Geruchsmessungen ebenfalls eine Rolle spielte. Außerdem mussten die für die Produkte geeigneten Prüfsysteme ausgewählt bzw. das Verfahren zur Produktuntersuchung mittels GC-O entsprechend angepasst werden.

Für die Beurteilung des Verfahrens wurde ein möglichst breites Spektrum diverser Produkte untersucht. Die Arbeit wurde daher in drei Bereiche unterteilt. Die Kombination aus GC-MS und GC-O wurde zunächst für die Bewertung von bedufteten Konsumgütern und Produkten, die einen Störgeruch aufwiesen, verwendet. Des Weiteren wurden unterschiedliche Bauprodukte auf ihren Geruch mittels der Methode der empfundenen Intensität und der Hedonik nach DIN ISO 16000-28 und ihre freigesetzten geruchsaktiven Stoffe (GC-O und GC-MS) untersucht.

In den ersten beiden Teilbereichen der Arbeit stand vor allem die Identifikation geruchsrelevanter Verbindungen im Vordergrund. Die sensorische Analyse mittels GC-O wurde ergänzend zu den GC-MS Messungen durchgeführt. Da Geruchssubstanzen in geringen Konzentrationen vorkommen können und der Konsument meist direkten Kontakt mit den Duftprodukten hat, wurde das statische System „Exsikkator“ zur Bewertung ausgewählt. Um die geruchsverursachenden Substanzen zu identifizieren, wurden verschiedene Produkte mit einem Störgeruch ebenfalls vorwiegend im Exsikkator untersucht. Die wahrgenommenen Substanzen wurden anschließend mit dem Geruch des Produktes verglichen.



Im dritten Teilbereich bildete die Intensitätsbeurteilung neben der Charakterisierung der Substanzen einen weiteren wichtigen Aspekt der Arbeit. Hierfür wurde eine Apparatur (Vergleichsmaßstab) zur Darbietung verschiedener definierter Aceton-Luftmischungen nach ISO 16000-28 entworfen und aufgebaut. In dem Zusammenhang der Konzeptionierung erfolgten außerdem strömungsmechanische Betrachtungen der verwendeten Bewertungstrichter, damit sichergestellt werden konnte, dass der Proband möglichst nur die am Gerät eingestellte Probenluft einatmet. In Emissionsprüfkammern wurden verschiedene Bauprodukte sensorisch und chemisch-analytisch untersucht. Die empfundene Intensität (mittels Vergleichsmaßstab) und die Hedonik des Gesamtproduktes wurden von einem Probandenpanel bewertet und die Geruchsart beschrieben. Die Einzelsubstanzbewertung erfolgte dann über die entwickelte Mess- und Analysenmethode für die GC-O. In einem Produktoptimierungsprozess konnte die Kombination der drei Messverfahren (GC-O, GC-MS und Intensitätsmethode nach ISO 16000-28) bei der Emissionsuntersuchung verschiedener unbehandelter und behandelter Naturfasertypen vertieft angewandt und die Erfahrungen aus den vorangegangenen Messungen eingebracht werden.

Die Kombination der GC-MS Analytik mit der GC-O als Ergänzung eignete sich besonders für Vergleichsmessungen ähnlicher Produkte. Vor allem im Spurenbereich konnten geruchsrelevante Substanzen mit der Nase als Detektor registriert werden, welche vermutlich bei einer rein chemischen Analytik nicht erfasst worden wären. Dennoch waren die GC-O Analyseergebnisse sehr produktabhängig und mit Einschränkungen, die das humansensorische Verfahren mit sich bringt (z. B. aufgrund von Umgebungseinflüssen und dem menschlichen Faktor), verbunden. Auf die Ergebnisse in den untersuchten Teilbereichen der Arbeit wird im Folgenden eingegangen.

Bei den untersuchten Duftprodukten wurde die sensorische Bewertung mittels GC-O verwendet, um geruchsrelevante Spurenverbindungen zu detektieren oder gezielt nach bestimmten Substanzen zu suchen. Hierfür wurden u. a. die 26 EU-regulierten Kontaktallergene als Zielkomponenten gewählt. So konnte das Vorkommen von Eugenol in den Emissionen vieler Duftkerzen sensorisch bestätigt werden und insgesamt 18 der Kontaktallergene in den getesteten Duftprodukten identifiziert werden. Da nicht alle geruchsaktiven Substanzen mit nur einer Messmethode erfasst werden konnten, wurden die Ergebnisse der gängigen VOC-Analyse (GC-MS) und die sensorische Analyse (GC-O) in Kombination betrachtet. Mit beiden Methoden konnten über 300 Geruchssubstanzen, wovon etwa 40 % der Verbindungen nur einmal detektiert wurden, in den 44 unterschiedlichen Produkten (durchschnittlich 34 Substanzen pro

Produkt) charakterisiert werden. Dies verdeutlicht die große Vielfalt der verwendeten Duftstoffe. Die ergänzende sensorische Analyse führt unter Umständen zu einer Zeitersparnis, da in einigen Fällen keine zusätzlichen Messungen oder Versuche zum Beispiel zur Aufkonzentrierung der Substanzen (Erreichen der Nachweisgrenze der instrumentellen Analytik) durchgeführt werden müssen. Die Einbeziehung der sensorischen Messungen bei Emissionsuntersuchungen von duftenden Produkten und Gegenständen ist daher ein sinnvoller Ansatz.

Zur Aufklärung von Stör- und Fehlgerüchen verschiedener geruchlich auffälliger Produkte war die gewählte Analytik mittels GC-O eine nützliche Methode, um zwischen geruchsaktiven und -inaktiven Substanzen zu differenzieren. Vor allem schwefelhaltige Substanzen konnten im Spurenbereich als Geruchsverursacher festgestellt werden. Ein unangenehmer oder untypischer Produktgeruch kann auf einen nicht optimalen Produktionsprozess hindeuten oder durch Folgereaktionen (z. B. Oxidationen) hervorgerufen werden. Bei den untersuchten Produkten konnten sowohl Primär- als auch Sekundärverbindungen charakterisiert werden, welche zu dem Störgeruch beitrugen oder ihn verursachten. Da entweder Geruchsmischungen oder einzelne Störsubstanzen für den Fehlgeruch des Produktes verantwortlich sind, sollte bei der Bewertung der Gesamtgeruch des Produktes ebenfalls berücksichtigt werden.

Für die Gesamtbetrachtung der Produkte können die Intensitätsbewertung mittels Vergleichsmaßstab und eine Bewertung der Hedonik und Geruchsart mit einem trainierten Panel, wie im dritten Teilbereich der Arbeit beschrieben, durchgeführt werden. Bei nicht akzeptierten Produkten ist es außerdem ratsam, die für den unangenehmen Geruch verantwortlichen Einzelgeruchssubstanzen zu identifizieren, um diese im Produkt zu vermindern. Hierbei war die klassische VOC-Analyse oftmals nicht ausreichend, um Rückschlüsse auf die geruchsverantwortlichen Substanzen zu ziehen, so dass die sensorische Analytik mittels GC-O zu empfehlen ist. Es konnte gezeigt werden, dass sich eine Kombination der verschiedenen Verfahren mit Beachtung des vertretbaren Aufwandes eignet, um die Proben sensorisch und chemisch-analytisch in der Emissionsprüfkammer zu bewerten und sich die Methoden gut ergänzen. Bei Vergleichsmessungen ähnlicher Proben (wie auch in dem Produktoptimierungsprozess der Naturfasern) konnten viele Zusammenhänge erkannt werden. Obwohl in der Regel nur zwei Personen die Proben mittels GC-O bewerteten, stimmten ihre Aussagen zumeist überein. Gründe hierfür könnten das Training am ODP aber auch am Vergleichsmaßstab und die Erfahrung bei der Geruchsbewertung sein. Die direkte Bewertung der Einzelintensitäten war für den Vergleich mit der empfundenen Intensität bei der Gesamtproduktbewertung geeignet.

Es konnte anhand von Strömungssimulationen gezeigt werden, dass die Trichtergeometrie einen deutlichen Einfluss auf die Strömung durch den Trichter und somit auf die Darbietung der Probe bzw. des Aceton-/Luftgemisches hat. Durch den Einsatz einer Blende am Trichtereinlass konnte bei dem erbauten Vergleichsmaßstab die dargebotene Probenluft besser durchmischt werden. Für die Ausbildung einer gleichmäßigeren Strömung wurde zudem eine Trichtergeometrie vorgeschlagen. Der Einfluss des Öffnungswinkels konnte ebenfalls gezeigt werden. Die Verwendung unterschiedlicher Trichter wirkte sich dabei sowohl auf die Bewertung der empfundenen Intensität als auch auf die Hedonikbewertungen aus. Für vergleichbare Ergebnisse sollte die ISO 16000-28 hinsichtlich dieses Aspektes daher zukünftig überarbeitet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten darüber hinaus die Grenzen der sensorischen Analyse aufgezeigt werden. Gelegentlich konnten einige Substanzen, welche für den Geruch des Produktes verantwortlich waren, durch die geringen Einzelsubstanzkonzentrationen nur sensorisch wahrgenommen werden und somit nicht mittels GC-MS identifiziert werden. Bei Emissionsprüfkammermessungen kann eine Aufkonzentrierung im Exsikkator oder ein erhöhtes Probenahmenvolumen notwendig sein, wobei sich dieses bei Adsorptionsröhrchen nur begrenzt erhöhen lässt. Bei einigen Messungen in der Emissionsprüfkammer konnten bei schwach riechenden und (teilweise) unangenehm bewerteten Proben, nur wenige Substanzen mittels GC-O wahrgenommen werden. Der Geruchseindruck des Gesamtproduktes war dort vermutlich auf den Synergismus schwach riechender Substanzen im Produkt zurückzuführen. Darüber hinaus war die GC-O bei den getesteten Produkten nicht geeignet, um geringe Konzentrationsunterschiede mit der durchgeführten Intensitätsbeurteilung festzustellen (Überwachung von Tagesverläufen). Zusätzlich konnte bei der sensorischen Analyse nicht ausgeschlossen werden, dass einige geruchsaktive Substanzen aufgrund der höheren Geruchsschwellenwerte, Geruchsart, der Atmung und möglicher Ermüdungen der Probanden sowie Kreuzadaptationen am Geruchsport nicht detektiert wurden.

Der zeitliche Aufwand der GC-O Analyse durch den Einsatz mehrerer Probanden sowie die Durchführung einiger Wiederholungen könnte vermindert werden, wenn die Substanzen mit einem Multiport-System verrochen würden [124]. Das gleiche Probenahmeröhrchen könnte simultan für mehrere Probanden verwendet werden, wobei allerdings auch dort das Probenahmenvolumen durch das Aufsplitten der Probe beachtet werden müsste. Geruchsrelevante Teilbereiche könnten mittels GC×GC-O genauer untersucht werden, um so eine bessere Auftrennung zu erzielen [119].

Der Ansatz, Duftprodukte nach Aktivierung in der Mikrokammer auf ihre Emissionen mittels GC-O und GC-MS zu untersuchen, könnte ebenfalls weiterverfolgt werden.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die verwendeten sensorischen Verfahren (GC-O, empfundene Intensität und Hedonik) in Kombination mit der TD-GC-MS Analytik geeignet sind, die Geruchsemissionen aus bedufteten und unbedufteten Konsumgütern sowie Bauprodukten zu bewerten. Zudem wurde erstmals ein Zusammenhang zwischen dem berechneten Strömungsverhalten verschiedener Trichter zur Darbietung der Probenluft und der empfundenen Intensität sowie Hedonik gezeigt. Für Produktoptimierungsprozesse erwies sich die Kombination der Verfahren, wie der hier weiterentwickelten und optimierten GC-O Messmethode, als wertvoll und kann zukünftig begleitend bei Herstellungsprozessen und Luftqualitätsmessungen zur Geruchsaufklärung und -überwachung genutzt werden.

## 6. Literatur

- [1] Sell CS. Chemistry and the Sense of Smell. Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons Inc.; 2014.
- [2] Brattoli M, Cisternino E, Dambruoso P, de Gennaro G, Giungato P, Mazzone A, et al. Gas Chromatography Analysis with Olfactometric Detection (GC-O) as a Useful Methodology for Chemical Characterization of Odorous Compounds. *Sensors*. 2013;13:16759-800.
- [3] Jensen B, Wolkoff P, Wilkins CK. Characterization of Linoleum. Part 2: Preliminary Odor Evaluation. *Indoor Air*. 1995;5:44-9.
- [4] Mücke W, Lemmen C. Duft und Geruch: Wirkungen und gesundheitliche Bedeutung von Geruchsstoffen. München: ecomed Medizin; 2010.
- [5] Schieweck A, Salthammer T. Schadstoffe in Museen, Bibliotheken und Archiven. 2. vollst. überarb. Auflage. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag; 2014.
- [6] Wolkoff P, Nielsen GD. Organic compounds in indoor air-their relevance for perceived indoor air quality? *Atmos Environ*. 2001;35:4407-17.
- [7] Mayer F, Breuer K, Sedlbauer K. Material and indoor odors and odorants. In: Salthammer T (Hrsg.), Uhde E (Hrsg.). *Organic Indoor Air Pollutants: Occurrence, Measurement, Evaluation*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2009, S.167-185.
- [8] Uhde E, Schulz N. Impact of room fragrance products on indoor air quality. *Atmos Environ*. 2015; 106: 492-502.
- [9] Steinemann AC, MacGregor IC, Gordon SM, Gallagher LG, Davis AL, Ribeiro DS, et al. Fragranced consumer products: Chemicals emitted, ingredients unlisted. *Environ Imp Assess*. 2011;31:328-33.
- [10] Hatt H, Dee R. Das kleine Buch vom Riechen und Schmecken. München: Albrecht Knaus; 2012.
- [11] Bickers DR, Calow P, Greim HA, Hanifin JM, Rogers AE, Saurat JH, et al. The safety assessment of fragrance materials. *Reg Toxicol Pharm*. 2003;37:218-73.

- 
- [12] K. Jayashree ASP, S. Sugumar, M. Arul Vanishwari, M. Vishnuvarthanan, N. Rajeswari. Encapsulated Fragrance in Overprint Coatings. J Appl Sci Res. 2013;9:141-8.
- [13] Gilbert A. What the Nose Knows: The Science of Scent in Everyday Life. New York: Crown Publishing Group; 2008.
- [14] Legrum W. Riechstoffe, zwischen Gestank und Duft: Vorkommen, Eigenschaften und Anwendung von Riechstoffen und deren Gemischen. Wiesbaden: Vieweg + Teubner Verlag; 2011.
- [15] BFR. Stellungnahme Nr. 004/2014; 11. November 2013.  
<http://www.bfr.bund.de/cm/343/blei-nickel-und-allergene-duftstoffe-in-kerzen-sollten-begrenzt-werden.pdf> (letzter Zugriff: Januar 2016)
- [16] Richtlinie 2009/48/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009 über die Sicherheit von Spielzeug. Off J Eur Union. 2009; L 170: 1-37.
- [17] Richtlinie 2003/15/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Februar 2003 zur Änderung der Richtlinie 76/768/EWG des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über kosmetische Mittel. Off J Eur Union. 2003;L66: 26–35.
- [18] Delahunty CM, Eyres G, Dufour JP. Gas chromatography-olfactometry. Journal of Separation Science. 2006;29:2107-25.
- [19] DIN ISO 16000-28 Innenraumluftverunreinigungen – Teil 28: Bestimmung der Geruchsstoffemissionen aus Bauprodukten mit einer Emissionsprüfkammer. Berlin: Beuth Verlag; 2012.
- [20] Mayer F, Breuer K. Material odor–odoractive compounds identified in different materials – the surprising similarities with certain foods, possible sources and hypotheses on their formation. Indoor Air. 2006;16:373-82.
- [21] Burdack-Freitag A, Mayer F ; Breuer K. Chemische Analytik von organischen Geruchsstoffen und sensorische Evaluation von Fehlgerüchen in technischen Materialien und Bauprodukten. Gefahrst Reinhalt L.2011;10:433-439.

- [22] Clausen PA, Knudsen HN, Larsen K, Kofoed-Sørensen V, Wolkoff P, Wilkins CK. Use of thermal desorption gas chromatography–olfactometry/mass spectrometry for the comparison of identified and unidentified odor active compounds emitted from building products containing linseed oil. *J Chromatogr A*. 2008;1210:203-11.
- [23] Horn W, Jann O, Kasche J, Bitter F, Müller D, Müller B. Umwelt- und Gesundheitsanforderungen an Bauprodukte - Ermittlung und Bewertung der VOC-Emissionen und geruchlichen Belastungen. Texte 16-07. In: Umweltbundesamt; 2007. <http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3197.pdf> (letzter Zugriff: Januar 2016)
- [24] Petry T, Vitale D, Joachim FJ, Smith B, Cruse L, Mascarenhas R, et al. Human health risk evaluation of selected VOC, SVOC and particulate emissions from scented candles. *Reg Toxicol Pharm*. 2014;69:55-70.
- [25] Rietschel H, Fitzner K. Raumklimatechnik: Band 2: Raumluft- und Raumkühltechnik. völlig überarb. u. erw. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag GmbH; 2008.
- [26] Czerny M, Brueckner R, Kirchhoff E, Schmitt R, Buettner A. The influence of molecular structure on odor qualities and odor detection thresholds of volatile alkylated phenols. *Chem Senses*. 2011;36:539-53.
- [27] Ohloff G, Pickenhagen W, Kraft P. Scent and Chemistry The Molecular World of Odors. Zürich: Helvetica Chimica Acta AG; 2011.
- [28] The Good Scents Company: <http://www.thegoodscentscompany.com> (letzter Zugriff: Januar 2016)
- [29] Sell CS. Scent through the Looking Glass. *Chem Biodivers*. 2004;1:1899-920.
- [30] Frasnelli J, Charbonneau G, Collignon O, Lepore F. Odor Localization and Sniffing. *Chem Senses*. 2009;34:139-44.
- [31] Presstext: "The 2004 Nobel Prize in Physiology or Medicine to Richard Axel and Linda B. Buck". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 25 Oct 2015. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/medicine/laureates/2004/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/2004/press.html)
- [32] Buck LB. Unraveling the Sense of Smell (Nobel Lecture). *Angew Chem Int Ed*. 2005;44:6128-40.

- 
- [33] Bushdid C, Magnasco MO, Vosshall LB, Keller A. Humans Can Discriminate More than 1 Trillion Olfactory Stimuli. *Science*. 2014;343:1370-2.
- [34] Landis BN, Konnerth CG, Hummel T. A Study on the Frequency of Olfactory Dysfunction. *Laryngoscope*. 2004;114:1764-9.
- [35] Herz RS. Odor-associative Learning and Emotion: Effects on Perception and Behavior. *Chem Senses*. 2005;30:i250-i251.
- [36] Sorokowska A, Sorokowski P, Hummel T, Huanca T. Olfaction and Environment: Tsimane' of Bolivian Rainforest Have Lower Threshold of Odor Detection Than Industrialized German People. *PLoS ONE*. 2013;8:e69203.
- [37] Proust M. *A la recherche du temps perdu: Du côté de chez Swann*. Paris: Bernard Grasset; 1913.
- [38] Chu S, Downes JJ. Proust nose best: odors are better cues of autobiographical memory. *Mem Cognit*. 2002;30:511-8.
- [39] Brodin M, Laska M, Olsson MJ. Odor Interaction between Bourgeonal and Its Antagonist Undecanal. *Chem Senses*. 2009;34:625-30.
- [40] Cometto-Muniz JE, Cain WS, Abraham MH. Detection of single and mixed VOCs by smell and by sensory irritation. *Indoor Air*. 2004;8:108-17.
- [41] Dalton P. Upper airway irritation, odor perception and health risk due to airborne chemicals. *Toxicol. Lett*. 2003;140–141:239-48.
- [42] DIN ISO 16000-6 Innenraumluftverunreinigungen - Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA®, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS oder MS-FID. Beuth Verlag, Berlin; 2011.
- [43] Salthammer T. Very volatile organic compounds: an understudied class of indoor air pollutants. *Indoor Air*. 2014. DOI: 10.1111/ina.12173
- [44] AgBB - Bewertungsschema für VOC aus Bauprodukten; Stand 2015: [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/355/dokumente/agbb-bewertungsschema\\_2015\\_2.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/355/dokumente/agbb-bewertungsschema_2015_2.pdf) (letzter Zugriff: Januar 2016)



- [45] Mølhave L, Clausen G, Berglund B, De Ceaurriz J, Kettrup A, Lindvall T, et al. Total Volatile Organic Compounds (TVOC) in Indoor Air Quality Investigations. *Indoor Air*. 1997;7:225-40.
- [46] Peng C-Y, Lan C-H, Wu T-J. Investigation of indoor chemical pollutants and perceived odor in an area with complaints of unpleasant odors. *Building and Environment*. 2009;44:2106-13.
- [47] Uhde E, Salthammer T. Impact of reaction products from building materials and furnishings on indoor air quality - A review of recent advances in indoor chemistry. *Atmos Environ*. 2007;41:3111-28.
- [48] Bernstein JA, Alexis N, Bacchus H, Bernstein IL, Fritz P, Horner E, et al. The health effects of non-industrial indoor air pollution. *J Allergy Clin Immunol*. 2008;121:585-91.
- [49] Culleré L, Fernández de Simón B, Cadahía E, Ferreira V, Hernández-Orte P, Cacho J. Characterization by gas chromatography–olfactometry of the most odor-active compounds in extracts prepared from acacia, chestnut, cherry, ash and oak woods. *LWT - Food Sci Technol*. 2013;53:240-8.
- [50] Juntarachat N, Bouvier N, Lepoutre J-P, Roland A, Sainte-Beuve J, Granet F, et al. Identification by GC-O and GC-MS of new odorous compounds in natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013;130:1863-72.
- [51] Wolter E, Straff W. Informationen über den Umgang mit Duftstoffen. Ratgeber. In: Umweltbundesamt; 2013.  
<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/ratgeber-informationen-ueber-den-umgang-duftstoffen> (letzter Zugriff: Januar 2016)
- [52] Villa C, Gambaro R, Mariani E, Dorato S. High-performance liquid chromatographic method for the simultaneous determination of 24 fragrance allergens to study scented products. *J Pharm Biomed Anal*. 2007;44:755-62.
- [53] IFRA. IFRA Survey: Transparency List. <http://www.ifraorg.org/en-us/ingredients> (letzter Zugriff: Januar 2016)

- [54] Umweltbundesamt - REACH Informationsportal:  
<http://www.reach-info.de/index.htm> (letzter Zugriff Januar 2016)
- [55] Ezendam J, ter Burg W, Wijnhoven SWP. Inhalation exposure to fragrance allergens: are consumers at risk for respiratory allergies?: Bilthoven : National Institute for Public and tahe Environment, Ministry of Health, Welfare and Sport; 2011.
- [56] Derudi M, Gelosa S, Sliepcevich A, Cattaneo A, Rota R, Cavallo D, et al. Emissions of air pollutants from scented candles burning in a test chamber. *Atmos Environ*. 2012;55:257-62.
- [57] Martins IM, Barreiro MF, Coelho M, Rodrigues AE. Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications. *Chem Eng J*. 2014;245:191-200.
- [58] SSCS. Opinion on Fragrance allergens in cosmetic products. 2012.  
[http://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/consumer\\_safety/docs/sccs\\_o\\_102.pdf](http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_102.pdf) (letzter Zugriff: Januar 2016)
- [59] ECA. Position on the BfR opinion from 11 November 2013 on lead, nickel and allergenic scents in candles to be restricted; 2014.  
[http://www.eca-candles.com/pr/ECA\\_Statement\\_allergenic\\_fragrances.pdf](http://www.eca-candles.com/pr/ECA_Statement_allergenic_fragrances.pdf) (letzter Zugriff: Januar 2016)
- [60] Bickers D, Calow P, Greim H, Hanifin JM, Rogers AE, Saurat JH, et al. A toxicologic and dermatologic assessment of linalool and related esters when used as fragrance ingredients. *Food Chem. Toxicol*. 2003;41:919-42.
- [61] ter Burg W, Bouma K, Schakel DJ, Wijnhoven SWP, van Engelen J, van Loveren H, et al. Assessment of the risk of respiratory sensitization from fragrance allergens released by air fresheners. *Inhal Toxicol*. 2014;26:310-8.
- [62] Hagvall L, Bäcktorp C, Svensson S, Nyman G, Börje A, Karlberg A-T. Fragrance Compound Geraniol Forms Contact Allergens on Air Exposure. Identification and Quantification of Oxidation Products and Effect on Skin Sensitization. *Chem Res Toxicol*. 2007;20:807-14.

- [63] Quirce S, Fernández-Nieto M, Del Pozo V, Sastre B, Sastre J. Occupational asthma and rhinitis caused by eugenol in a hairdresser. *Allergy*. 2008;63:137-8.
- [64] Müller B, Panašková J, Danielak M, Horn W, Jann O, Müller D. Sensorische Bewertung der Emissionen aus Bauprodukten - Integration in die Vergabegrundlagen für den Blauen Engel und das Bewertungsschema des Ausschusses zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten. Texte 35/2011. In: Umweltbundesamt; 2011.  
<http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4121.pdf> (letzter Zugriff: Januar 2016)
- [65] Dunkel A, Steinhaus M, Kotthoff M, Nowak B, Krautwurst D, Schieberle P, et al. Genuine Geruchssignaturen der Natur – Perspektiven aus der Lebensmittelchemie für die Biotechnologie. *Angew Chem*. 2014;126:7250-71.
- [66] Velasco C, Balboa D, Marmolejo-Ramos F, Spence C. Crossmodal effect of music and odor pleasantness on olfactory quality perception. *Front. Psychol*. 2014;5:1352.
- [67] Seo H-S, Lohse F, Luckett CR, Hummel T. Congruent Sound Can Modulate Odor Pleasantness. *Chem Senses*. 2014;39:215-28.
- [68] Österbauer RA, Matthews PM, Jenkinson M, Beckmann CF, Hansen PC, Calvert GA. Color of Scents: Chromatic Stimuli Modulate Odor Responses in the Human Brain. *J. Neurophysiol*. 93, S. 3434-3441
- [69] Seo H-S, Buschhüter D, Hummel T. Odor attributes change in relation to the time of the year. Cinnamon odor is more familiar and pleasant during Christmas season than summertime. *Appetite*. 2009;53:222-5.
- [70] Zheng L. Intensity of odor and sensory irritation as a function of hexanal concentration and interpresentation intervals: an exploratory study. *Percept Mot Skills*. 2010;111:210-28.
- [71] Lundström JN, Boyle JA, Jones-Gotman M. Sit Up and Smell the Roses Better: Olfactory Sensitivity to Phenyl Ethyl Alcohol Is Dependent on Body Position. *Chem Senses*. 2006;31:249-52.
- [72] DIN EN 13725 Luftbeschaffenheit - Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie, Beuth Verlag, Berlin; 2003.

- 
- [73] Salthammer T, Schulze N, Stolte S, Uhde E. Human sensory response to acetone/air-mixtures. *Indoor Air*. 2015. DOI:10.1111/ina.12262.
- [74] Devos M, Patte F, Rouault J, Laffort P, Van Gemert LJ. *Standardized Human Olfactory Thresholds*. Oxford University Press New York; 1990.
- [75] Cometto-Muñiz JE, Abraham MH. Odor Detection by Humans of Lineal Aliphatic Aldehydes and Helional as Gauged by Dose–Response Functions. *Chemical Senses*. 2010;35:289-99.
- [76] Rychlik M, Schieberle P, Grosch W. *Compilation of Odor Thresholds, Odor Qualities and Retention Indices of Key Food Odorants*, Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität München und Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie;1998.
- [77] Fechner GT. *Elemente der Psychophysik*. Leipzig: Breitkopf und Härtel; 1860.
- [78] Stevens SS. On the psychophysical law. *Psychological Review*. 1957;153-181.
- [79] Fanger PO. Introduction of the olf and the decipol units to quantify air pollution perceived by humans indoors and outdoors. *Energ Buildings*. 1988;12:1-6.
- [80] van Ruth SM, O'Connor CH. Evaluation of three gas chromatography-olfactometry methods: comparison of odour intensity-concentration relationships of eight volatile compounds with sensory headspace data. *Food Chem*. 2001;74:341-7.
- [81] Plutowska B, Wardencki W. Application of gas chromatography–olfactometry (GC-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages-A review. *Food Chem*. 2008;107:449-63.
- [82] Gerstel GmbH & Co.KG. *Betriebsanweisung Olfactory Detector Port ODP 3*; 2010.
- [83] Linssen JPH, Janssens JLGM, Roozen JP, Posthumus MA. Combined gas chromatography and sniffing port analysis of volatile compounds of mineral water packed in polyethylene laminated packages. *Food Chem*. 1993;46:367-71.
- [84] Grosch W. Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis. *Trends in Food Science & Technology*. 1993;4:68-73.

- [85] Acree TE, Barnard J, Cunningham DG. A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. *Food Chem.* 1984;14:273-86.
- [86] Etievant PX, Callement G, Langlois D, Issanchou S, Coquibus N. Odor intensity evaluation in gas chromatography-olfactometry by finger span method. *J Agric Food Chem.* 1999;47:1673-80.
- [87] Miranda-Lopez R, Libbey LM, Watson BT, McDaniel MR. Odor Analysis of Pinot Noir Wines from Grapes of Different Maturities by a Gas Chromatography-Olfactometry Technique (Osme). *J Food Sci.* 1992;57:985-93.
- [88] VDA 270. Bestimmung des Geruchsverhaltens von Werkstoffen der Kraftfahrzeug-Innenausstattung.
- [89] VDI 3882-1. Olfaktometrie; Bestimmung der Geruchsintensität. Berlin: Beuth Verlag; 1992.
- [90] VDI 3882-2. Olfaktometrie - Bestimmung der hedonischen Geruchswirkung. Berlin: Beuth Verlag; 1994.
- [91] VDI 4302-1. Geruchsprüfung von Innenraumlufte und Emissionen aus Innenraummaterialien – Grundlagen. Berlin: Beuth Verlag; 2015.
- [92] VDI 4302-2. Geruchsprüfung von Innenraumlufte und Emissionen aus Innenraummaterialien - Prüfstrategie für Geruchsprüfungen von Innenraumlufte. Berlin: Beuth Verlag; 2015.
- [93] RAL-UZ 38. Emissionsarme Möbel und Lattenroste aus Holz und Holzwerkstoffen. RAL gGmbH; Januar 2013.
- [94] RAL-UZ 176. Emissionsarme Bodenbeläge, Paneele und Türen aus Holz und Holzwerkstoffen für Innenräume. RAL gGmbH; April 2013.
- [95] Brosig L, Horn W, Pyza L, Jann O. Ringversuch zur Einführung der Geruchsmessungen nach DIN ISO 16000-28 in die Bewertung von Bauprodukten. Texte 88/2014. In: Umweltbundesamt; 2014.  
[http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte\\_88\\_2014\\_ringversuch\\_zur\\_einfuehrung\\_der\\_geruchsmessungen.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_88_2014_ringversuch_zur_einfuehrung_der_geruchsmessungen.pdf) (letzter Zugriff: Januar 2016)

- [96] Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI). Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Evaluierung der Methode ISO 16000-28 zur sensorischen Bewertung von Bauprodukten für Innenraumanwendungen unter Praxisbedingungen“. Braunschweig; 2016.
- [97] Bluysen PM. Air Quality Evaluated by a Trained Panel. Kopenhagen: Technische Universität von Dänemark; 1990.
- [98] Bluysen PM, Fanger PO. Addition of Olf from Different Pollution Sources, determined by a Trained Panel. *Indoor Air*. 1991;1:414-21.
- [99] Ignatowitz E, Fastert G. Chemietechnik. Wuppertal: Europa-Lehrmittel GmbH & Co. KG; 2013.
- [100] Universität der Bundeswehr München PD-IhD-PAM. Hydromechanik für Bauingenieure. Skript; 2013. <https://dokumente.unibw.de/pub/bscw.cgi/1424365> (letzter Zugriff: Januar 2016)
- [101] Lecheler S. Numerische Strömungsberechnung Schneller Einstieg durch anschauliche Beispiele mit ANSYS 15.0. Wiesbaden: Springer Fachmedien GmbH; 2014.
- [102] Novotny M, Lee ML, Bartle KD. Some analytical aspects of the chromatographic headspace concentration method using a porous polymer. *Chromatographia*. 1974;7:333-8.
- [103] Uhde E. Application of solid sorbents for the sampling of VOCs in indoor air. In: Salthammer T (Hrsg.), Uhde E (Hrsg.). *Organic Indoor Air Pollutants: Occurrence, Measurement, Evaluation*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2009, S.3-18.
- [104] Brown VM, Crump DR, Plant NT, Pengelly I. Evaluation of the stability of a mixture of volatile organic compounds on sorbents for the determination of emissions from indoor materials and products using thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry. *J Chromatogr A*. 2014;1350:1-9.
- [105] DIN EN ISO 16000-9 Innenraumluftverunreinigungen - Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - Emissionsprüfkammer-Verfahren, Berlin; 2008-04.

- [106] Schripp T, Nachtwey B, Toelke J, Salthammer T, Uhde E, Wensing M, et al. A microscale device for measuring emissions from materials for indoor use. *Anal Bioanal Chem.* 2007;387:1907-19.
- [107] Hummel T, Konnerth CG, Rosenheim K, Kobal G. Screening of olfactory function with a four-minute odor identification test: reliability, normative data, and investigations in patients with olfactory loss. *Ann Otol Rhinol Laryngol.* 2001;110:976-81.
- [108] Vetter W, McLafferty FW, Turecek F. Interpretation of mass spectra. 4.Aufl.. Mill Valley, California: University Science Books; 1993.
- [109] van Den Dool H, Dec. Kratz P. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *J Chromatogr A.* 1963;11:463-71.
- [110] Kováts E. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. *Helvetica Chimica Acta.* 1958;41:1915-32.
- [111] Hönig T, Berthold D. Kunststoff-Bauteil aus naturfaserverstärktem Kunststoff. Google Patents; 2014.  
<http://google.com/patents/DE102013001647A1?cl=de&hl=de>  
(letzter Zugriff: Januar 2016)
- [112] Bartsch J, Uhde E, Salthammer T. Analysis of odour compounds from scented consumer products using gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry. *Anal Chim Acta.* 2016;904:98-106.
- [113] Ferdenzi C, Roberts SC, Schirmer A, Delplanque S, Cekic S, Porcherot C, et al. Variability of Affective Responses to Odors: Culture, Gender, and Olfactory Knowledge. *Chem Senses.* 2013;38:175-86.
- [114] The Pherobase. <http://www.pherobase.com> (letzter Zugriff: Januar 2016)
- [115] Sköld M, Hagvall L, Karlberg A-T. Autoxidation of linalyl acetate, the main component of lavender oil, creates potent contact allergens. *Contact Dermatitis.* 2008;58:9-14.

- 
- [116] Bakkali F, Averbeck S, Averbeck D, Idaomar M. Biological effects of essential oils – A review. *Food Chem Toxicol.* 2008;46:446-75.
- [117] Kern S, Dkhil H, Hendarsa P, Ellis G, Natsch A. Detection of potentially skin sensitizing hydroperoxides of linalool in fragranced products. *Anal Bioanal Chem.* 2014;406:6165-78.
- [118] Karlberg AT, Magnusson K, Nilsson U. Air oxidation of d-limonene (the citrus solvent) creates potent allergens. *Contact Dermatitis.* 1992;26:332-40.
- [119] d'Acampora Zellner B, Casilli A, Dugo P, Dugo G, Mondello L. Odour fingerprint acquisition by means of comprehensive two-dimensional gas chromatography-olfactometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography/mass spectrometry. *J Chromatogr A.* 2007;9:279-86.
- [120] Bartsch J, Schulz N, Uhde E. Sensory evaluation of consumer products by gas chromatography-olfactometry. *Healthy Buildings Conference.* Brisbane; 2012.
- [121] Sollinger S, Levsen K, Wünsch G. Indoor air pollution by organic emissions from textile floor coverings. *Climate chamber studies under dynamic conditions. Atmos Environ Part B Urban Atmos.* 1993;27:183-92.
- [122] Lin J, Blank I. Odorants Generated by Thermally Induced Degradation of Phospholipids. *J Agric Food Chem.* 2003;51:4364-9.
- [123] Wilke O, Jann O, Brödner D. VOC- and SVOC-emissions from adhesives, floor coverings and complete floor structures. *Indoor Air.* 2004;8:98-107.
- [124] Berdague JL, Tournayre P, Cambou S. Novel multi-gas chromatography-olfactometry device and software for the identification of odour-active compounds. *J Chromatogr A.* 2007;30:85-92.

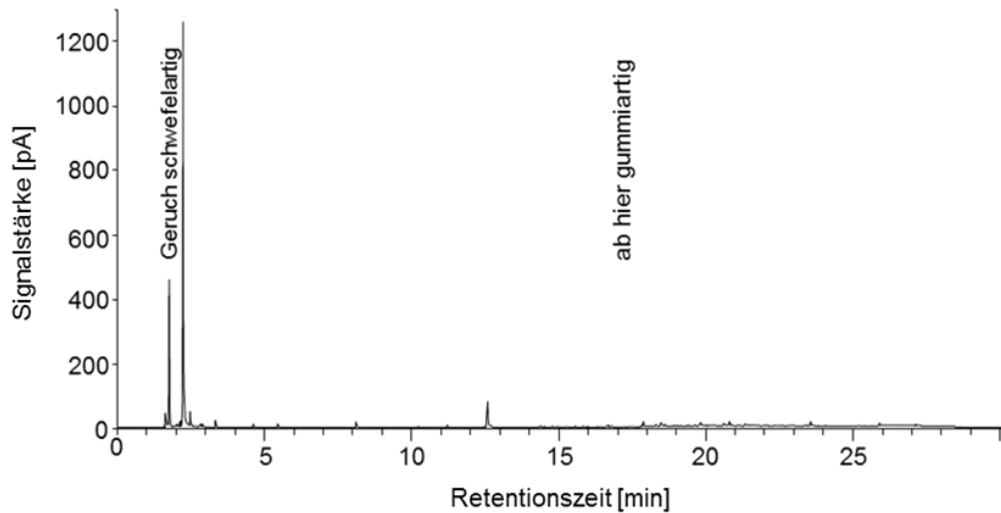


## 7. Anhang

### 7.1 Detektierter Fehlgeruchssubstanzen

#### Mousepad F-1

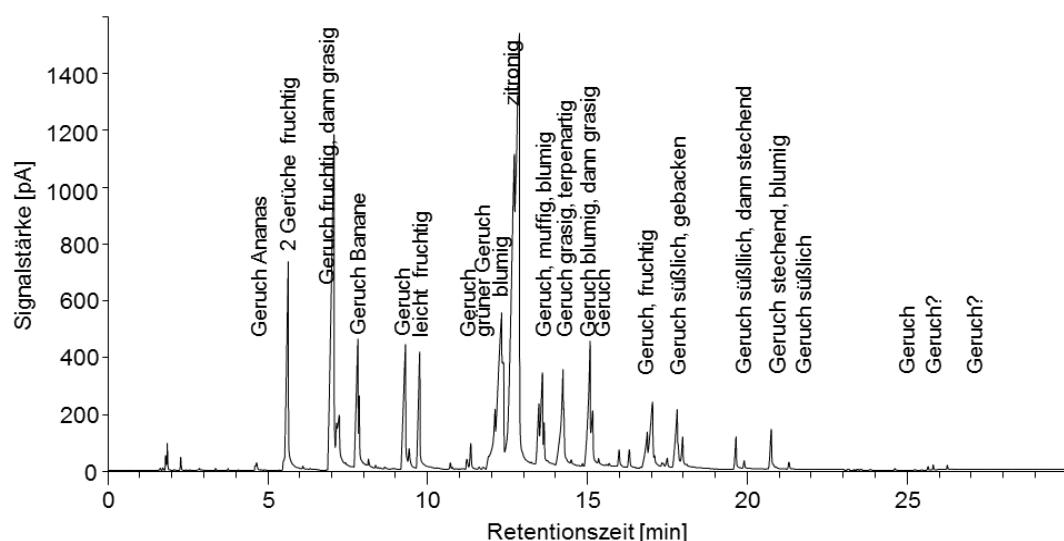
Retentionszeit [min]	CAS-Nr.	Substanz
2,3	75-15-0	Schwefelkohlenstoff
ab ca. 17		Naphthalinderivate



**Abbildung A 1:** Vermutliche Störsubstanzen beim Mousepad F-1

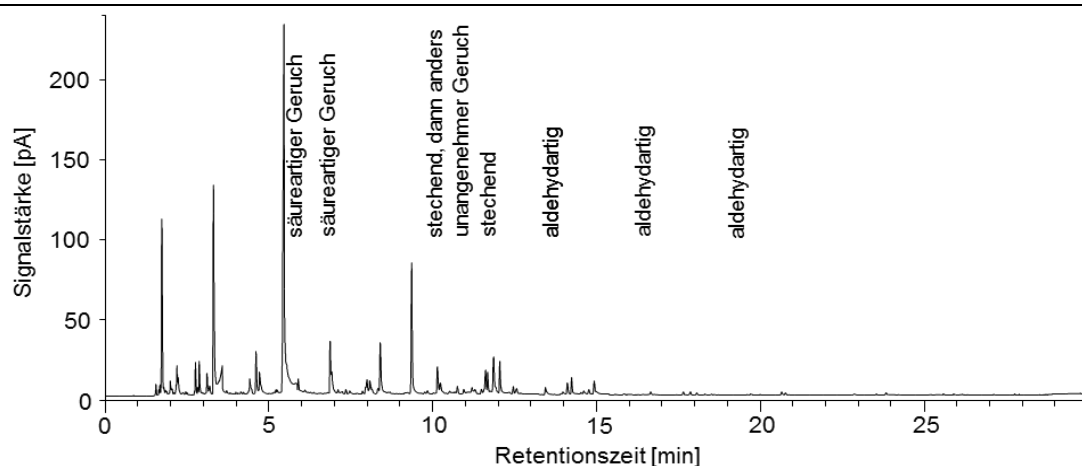
**Duftkerze F-2**

Retentionszeit [min]	CAS-Nr.	Substanz
5,58	105-54-4	Ethylbutyrat
6,09	123-86-4	n-Butylacetat
6,99	7452-79-1	Ethyl-2-methylbutyrat
7,15	928-96-1	3-Hexen-1-ol
7,76	123-92-2	iso-Pentylacetat
7,81	624-41-9	2-Methylbutylacetat
9,23	1191-16-8	Prenylacetat
9,40	111-71-7	alpha-Pinen
9,71	39255-32-8	Ethyl-2-methylpentanoat
11,20	108-95-2	Phenol
11,32	1233-35-3	Myrcen
12,17	142-92-7	Hexylacetat
12,74	5989-27-5	Limonen
13,43; 13,53	105-53-3; 110-93-0	Dibutymaleat, 2,6-Dimethyl-5-heptenal
14,47	586-62-9	Terpinolen
14,82	78-70-6	Linalool
15,01	27939-60-2	Trivertal
15,32	1632-73-1	Fenchylalkohol
16,99	140-11-4	Benzylacetat
17,47	123-25-1	Butandisäurediethylester
17,82	7785-53-7	a-Terpineol
17,78	93-92-5; 4940-11-8	a-Methylbenzylacetat, Ethylmaltol
19,61; 20,73	115-95-7	Linalylacetat
23,15	105-87-3	Geranylacetat
23,85	85-91-6	Dimethylantranilat
25,45	706-14-9	gamma-Decalacton
26,41	104-67-6	gamma-Undecalacton
27,48	24851-98-7	Methyldihydrojasmonate

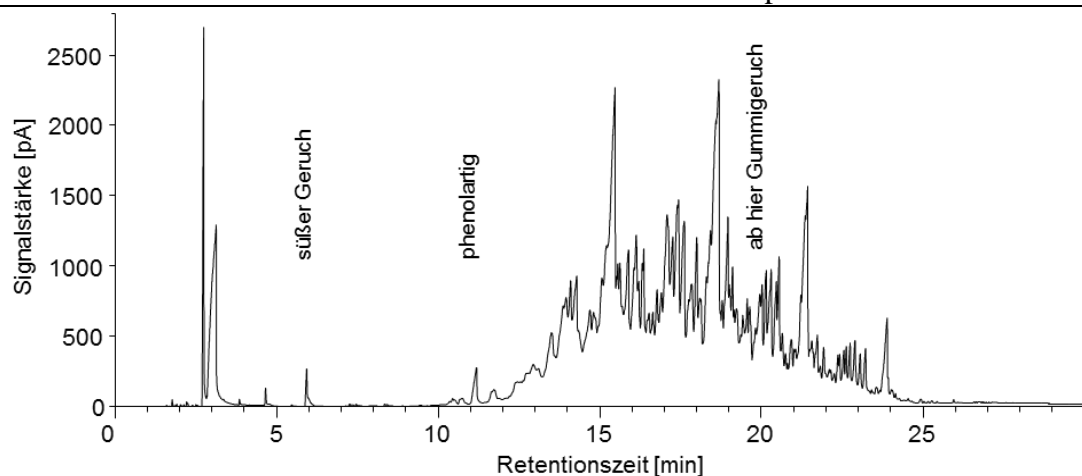
**Abbildung A 2:** Geruchssubstanzen bei der Duftkerze F-2

**Duftkerze F-3**

Retentionszeit [min]	CAS-Nr.	Substanz
6	107-92-6	Butansäure
6,6-7	503-74-2	Isopentansäure
~10	646-07-1	4-Methylvaleriansäure
10,2	18829-55-5	trans-2-Heptenal
10,3	3658-80-8	Dimethyltrisulfid
13,5	2548-87-0	trans-2-Octenal
16,7	18829-56-6	trans-2-Nonenal
19,8	3913-81-3	trans-2-Decenal

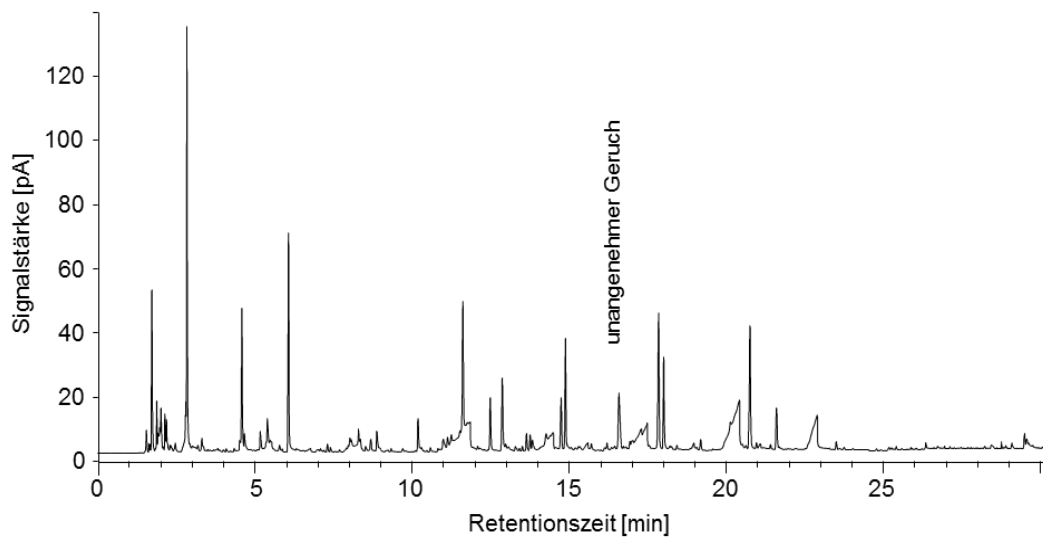
**Abbildung A 3:** Vermutliche Störsubstanzen bei der Duftkerze F-3**Massageball F-4**

Retentionszeit [min]	CAS-Nr.	Substanz
5,9	123-86-4	n-Butylacetat
11	108-95-2	Phenol
ab 20 min	-	Naphthalinderivate

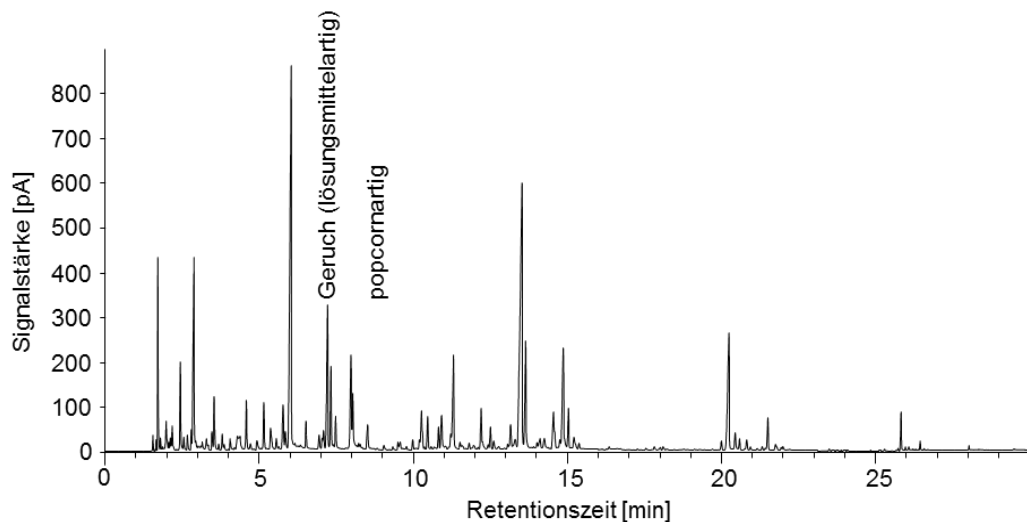
**Abbildung A 4:** Vermutliche Störsubstanzen beim Massageball

**Kleid F-5**

Retentionszeit [min]	CAS-Nr.	Substanz
16,7	18829-56-6	trans-2-Nonenal

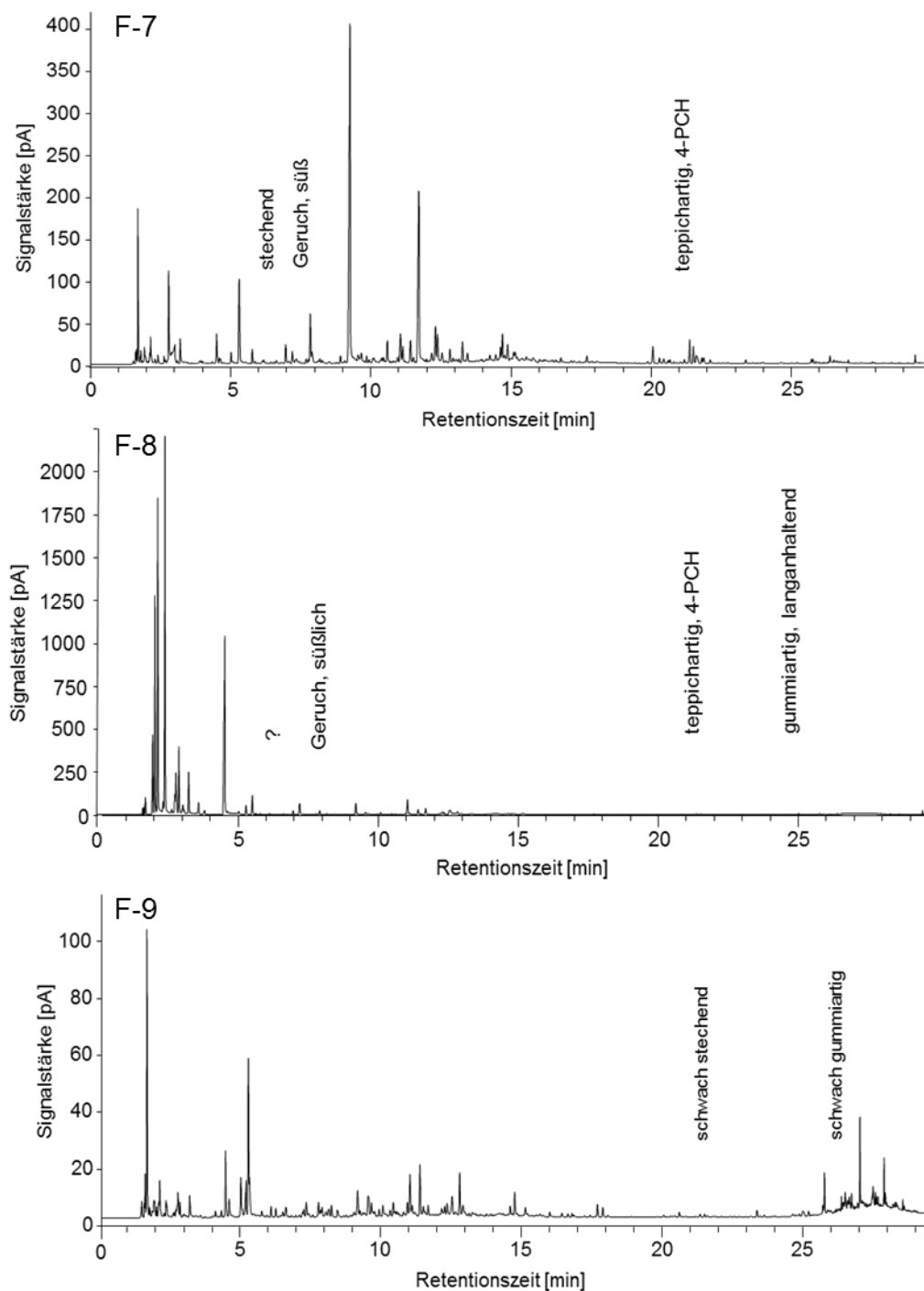
**Abbildung A 5:** Vermutliche Störsubstanz beim Kleid**Kunststoff F-6**

Retentionszeit [min]	CAS-Nr.	Substanz
8	100-42-5	Styrol
9	99583-29-6	2-Acetyl-1-pyrrolin

**Abbildung A 6:** Vermutliche Störsubstanzen bei der Kunststoffprobe

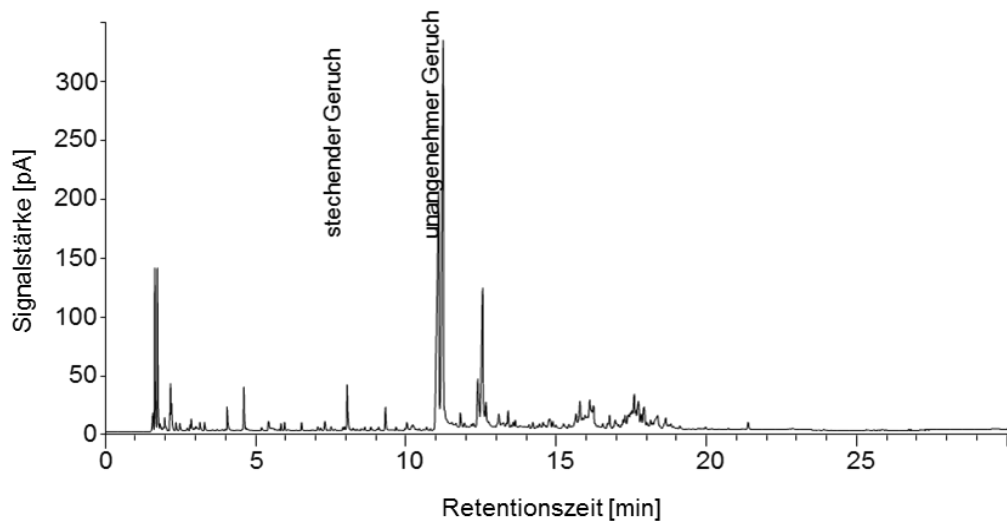
**Teppichproben (F-7, F-8, F-9)**

Retentionszeit [min]	CAS-Nr.	Substanz
6,2	100-40-3	4-Vinyl-1-cyclohexen
7,9	100-42-5	Styrol
21,6	4994-16-5	4-Phenylcyclohexen
ab 20	-	Naphthalinderivate

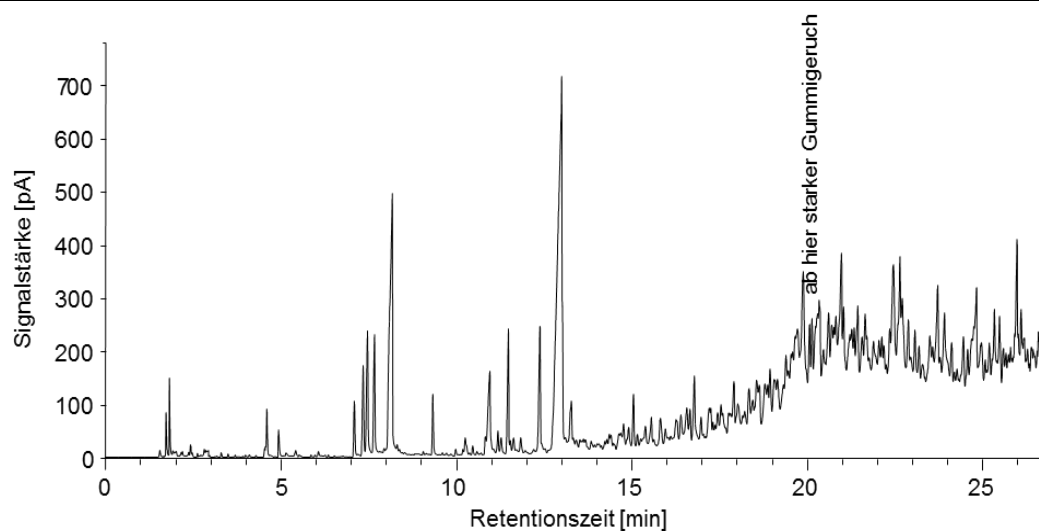
**Abbildung A 7:** Vergleich der Störsubstanzen der drei Teppichproben nach 24 h

**Duschmatte F-10**

Retentionszeit [min]	CAS-Nr.	Substanz
7,9	106-35-4	3-Heptanon
11	108-95-2	Phenol

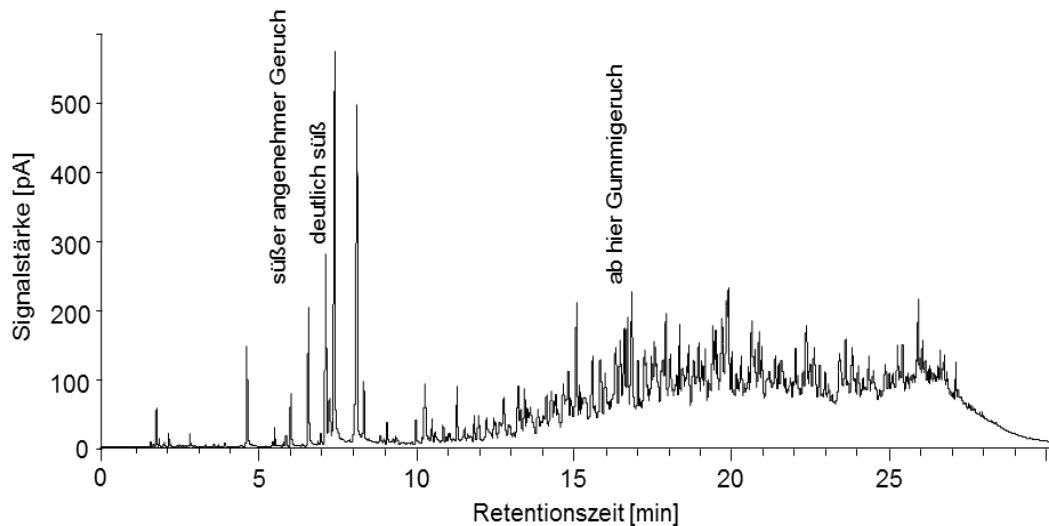
**Abbildung A 8:** Vermutliche geruchsbestimmende Substanzen bei der Duschmatte**Flummi F-11**

Retentionszeit [min]	CAS-Nr.	Substanz
ab ca. 19 min		Naphthalinderivate

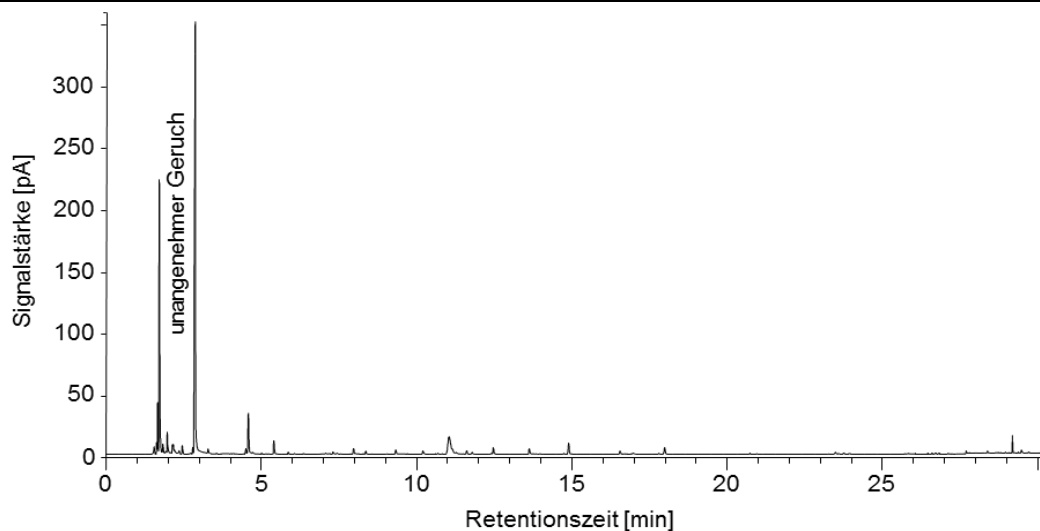
**Abbildung A 9:** Vermutliche Störsubstanzen bei den Flummi (weitere starke Gerüche nicht identifiziert)

**Igelball F-12**

Retentionszeit [min]	CAS-Nr.	Substanz
5,5	105-54-4	Ethylbutyrat
5,9	123-86-4	Butylacetat
6,9	7452-79-1	Ethyl-2-methylbutyrat
ab ca. 17	-	Naphthalinderivate

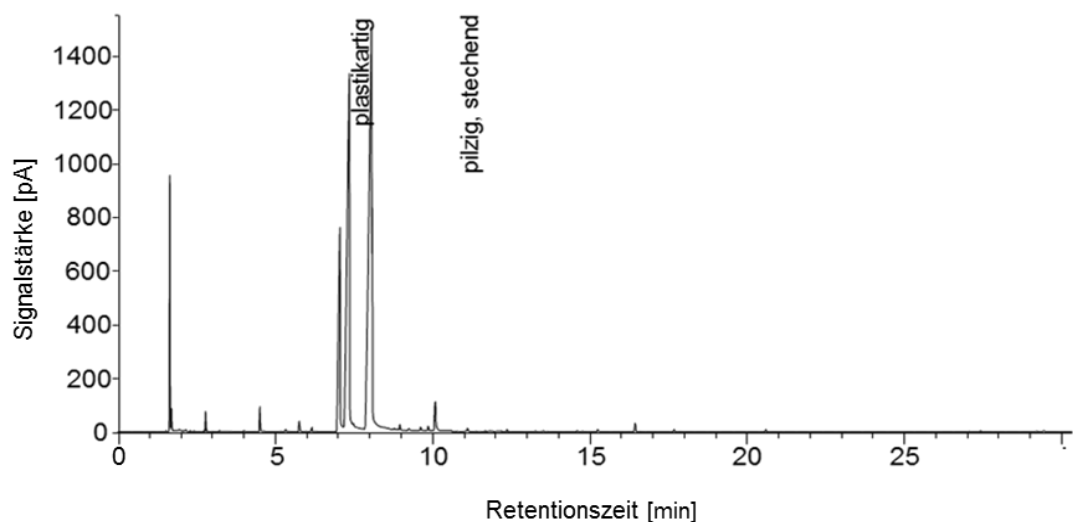
**Abbildung A 10:** Vermutliche Störsubstanzen beim Igelball**Viskoseschal F-13**

Retentionszeit [min]	CAS-Nr.	Substanz
2,3	75-15-0	Schwefelkohlenstoff

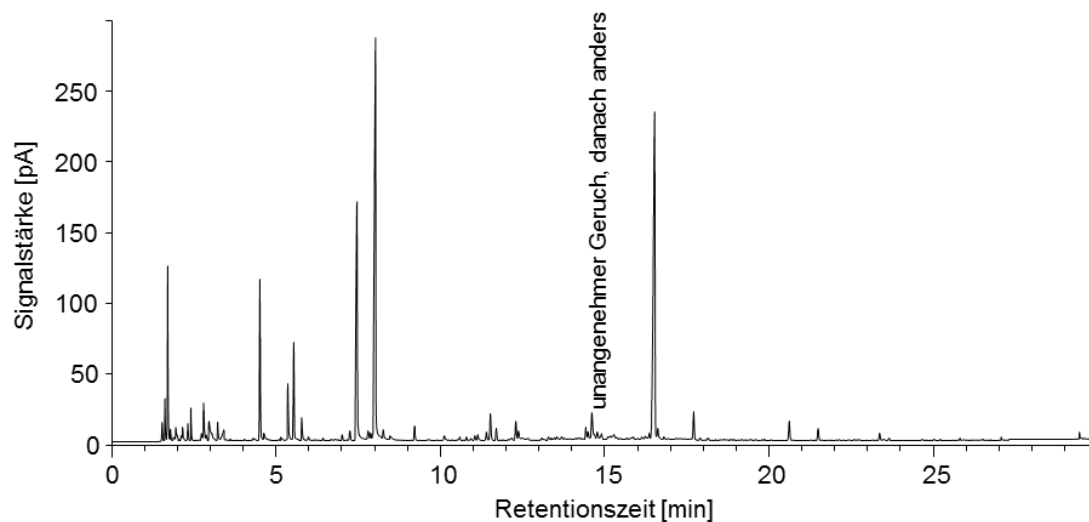
**Abbildung A 11:** Vermutliche Störsubstanzen beim Viskoseschal F-13

**Ball mit Styroporkugeln F-14**

Retentionszeit [min]	CAS-Nr.	Substanz
8	100-42-5	Styrol
11	98-83-9	$\alpha$ -Methylstyrol (davor 1-Octen-3-ol?)

**Abbildung A 12:** Vermutliche Störsubstanzen beim Styroporball**Schuhe F-15**

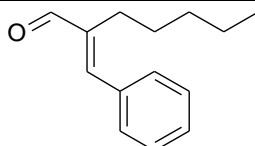
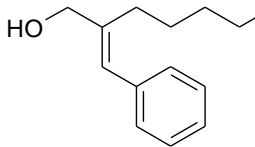
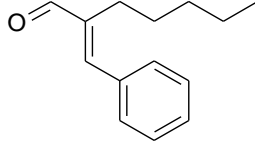
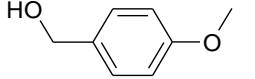
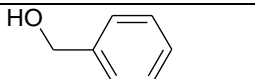
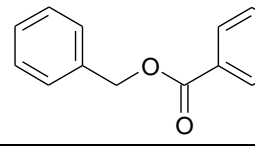
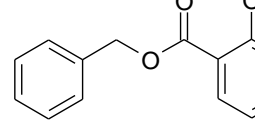
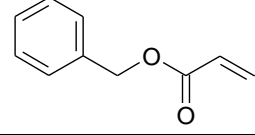
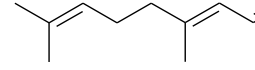
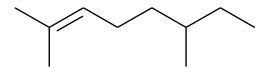
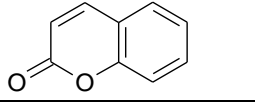
Retentionszeit [min]	CAS-Nr.	Substanz
14,9	2687-91-4	1-Ethyl-2-pyrrolidon
15	-	nicht identifiziert

**Abbildung A 13:** Vermutliche Störstanzen bei den Schuhen



## 7.2 Liste der 26 Allergene

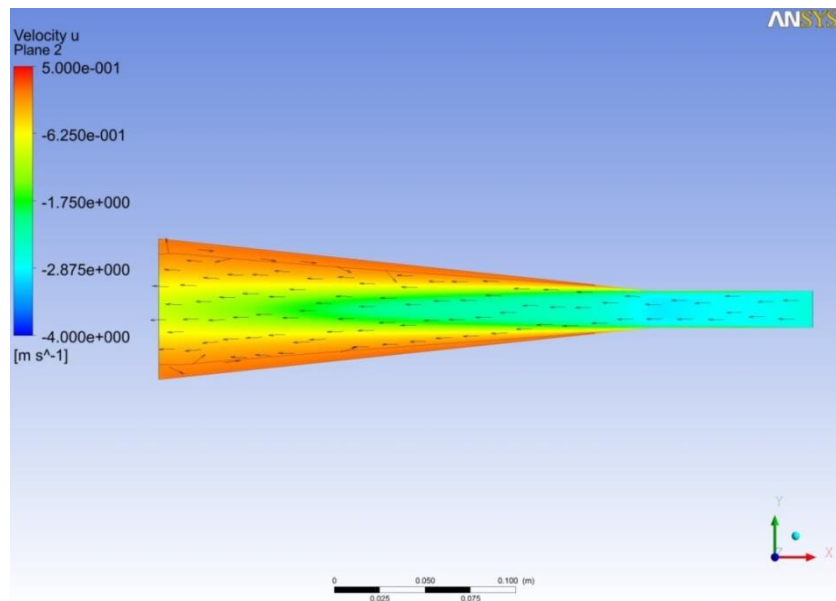
**Tabelle A 1:** Die 26 EU-regulierten Kontaktallergene mit Strukturformeln

CAS-Nr.	Substanz	Summenformel	Strukturformel
122-40-7	$\alpha$ -Amylzimtaldehyd	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O	
101-85-9	$\alpha$ -Amyl-Zimtalkohol	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O	
101-86-0	$\alpha$ -Hexylzimtaldehyd	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	
105-13-5	Anisalkohol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	
90028-67-4	Baummoos-Extrakt	Gemisch	-
100-51-6	Benzylalkohol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	
120-51-4	Benzylbenzoat	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	
118-58-1	Benzylsalicylat	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	
103-41-3	Benzyl-Zimtamat	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	
106-26-3; 141-27-5	Citral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	
1117-61-9 , 7540-51-4	Citronellol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	
91-64-5	Cumarin	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	
90028-68-5	Eichenmoosextrakt	Gemisch	-

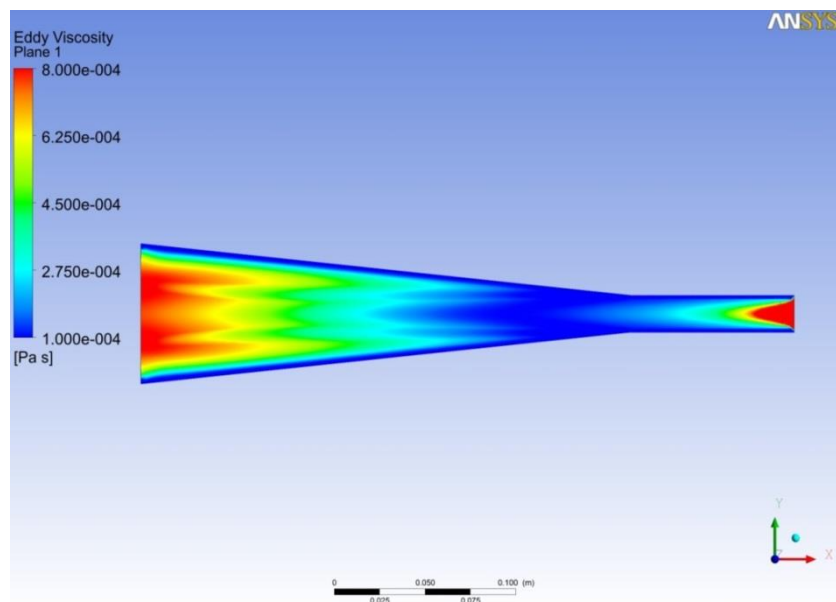
Fortsetzung von Tabelle A 1: Die 26 EU-regulierten Kontaktallergene mit Strukturformeln

97-53-0	Eugenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	
4602-84-0	Farnesol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	
106-24-1; 106-25-2	Geraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	
107-75-5	Hydroxycitronellal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	
97-54-1	Isoeugenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	
127-51-5	Isomethyl- $\alpha$ -Ionon	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	
80-54-6	Lilial	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O	
5989-27-5	Limonen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	
78-70-6	Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	
31906-04-4	Lylal	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	
111-12-6	Methyl-2-octynoat	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	
104-55-2	Zimtaldehyd	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	
104-54-1	Zimtalkohol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	

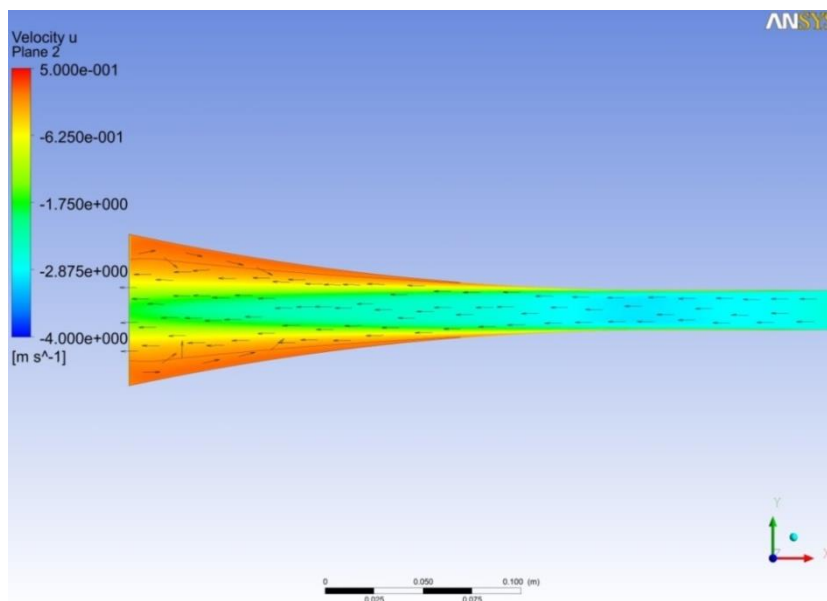
### 7.3 Weitere Strömungsberechnungen



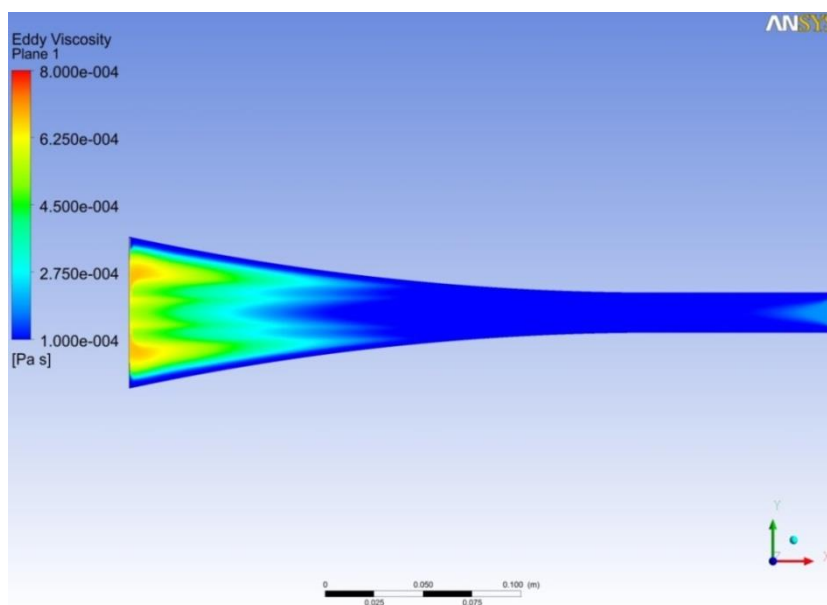
**Abbildung A 14:** Geschwindigkeitsverlauf eines Trichters (hoher Turbulenzgrad, Volumenstrom: 54 L/min)



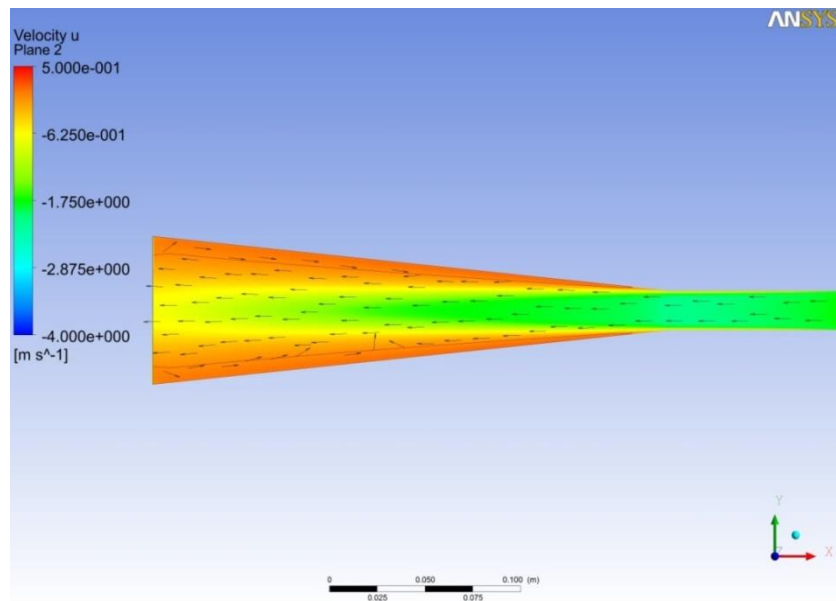
**Abbildung A 15:** Wirbelviskosität eines durchströmten Trichters (hoher Turbulenzgrad, Volumenstrom: 54 L/min)



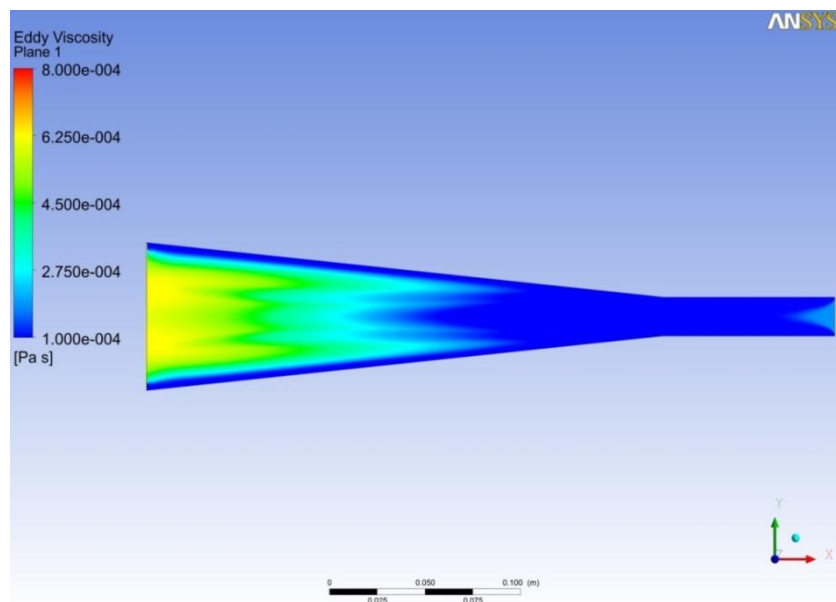
**Abbildung A 16:** Geschwindigkeitsverlauf eines Trichters (Trompetenform, Volumenstrom: 54 L/min)



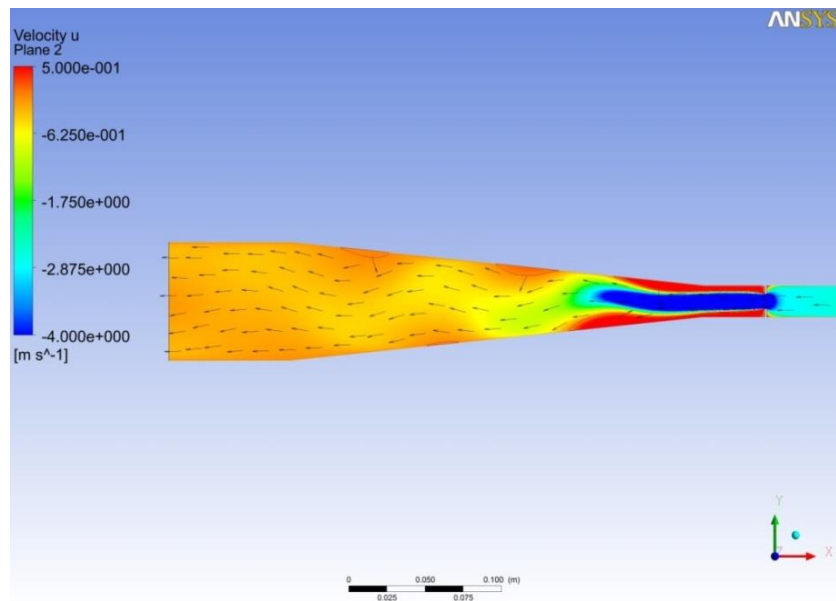
**Abbildung A 17:** Wirbelviskosität eines durchströmten Trichters (Trompetenform, Volumenstrom: 54 L/min)



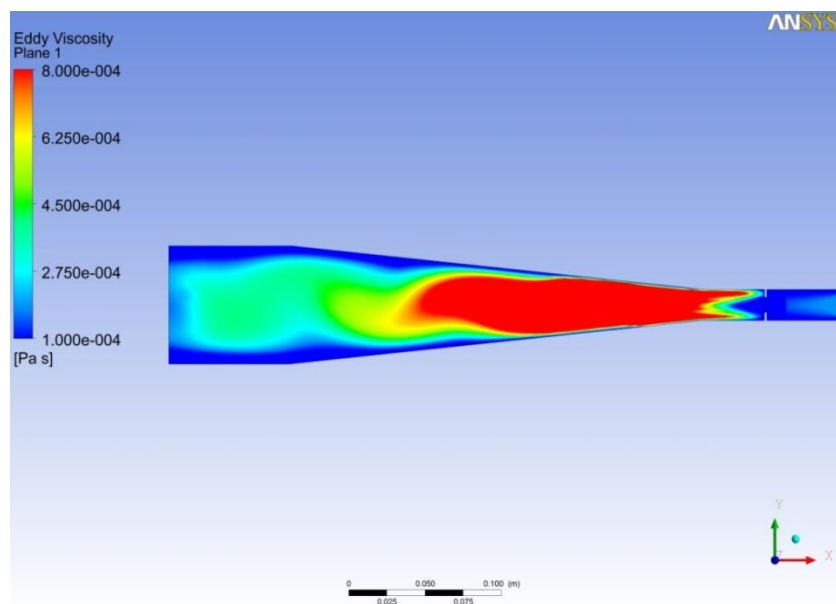
**Abbildung A 18:** Geschwindigkeitsverlauf eines Trichters (Volumenstrom: 36 L/min)



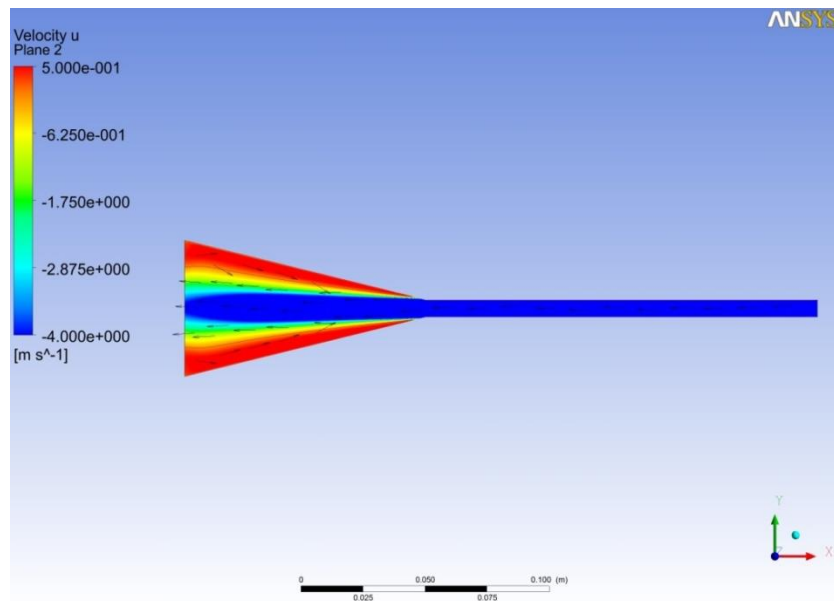
**Abbildung A 19:** Wirbelviskosität eines durchströmten Trichters (Volumenstrom: 36 L/min)



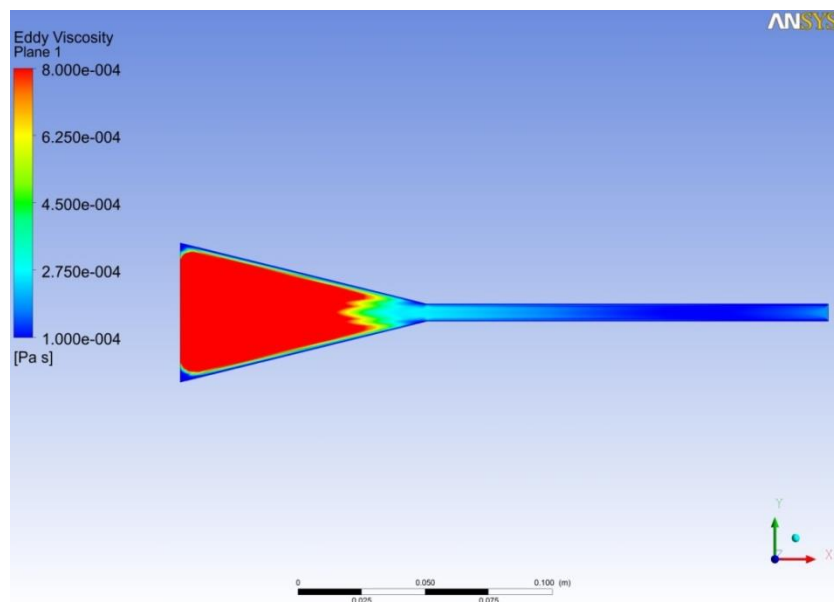
**Abbildung A 20:** Geschwindigkeitsverlauf eines Trichters mit Ausgleichsstrecke und Blende (10 mm, Volumenstrom: 54 L/min)



**Abbildung A 21:** Wirbelviskosität eines Trichters mit Ausgleichsstrecke und Blende (10 mm Volumenstrom: 54 L/min)



**Abbildung A 22:** Geschwindigkeitsverlauf bei dem kleineren Trichter mit ca. 12° Öffnungswinkel, (Volumenstrom: 36 L/min)

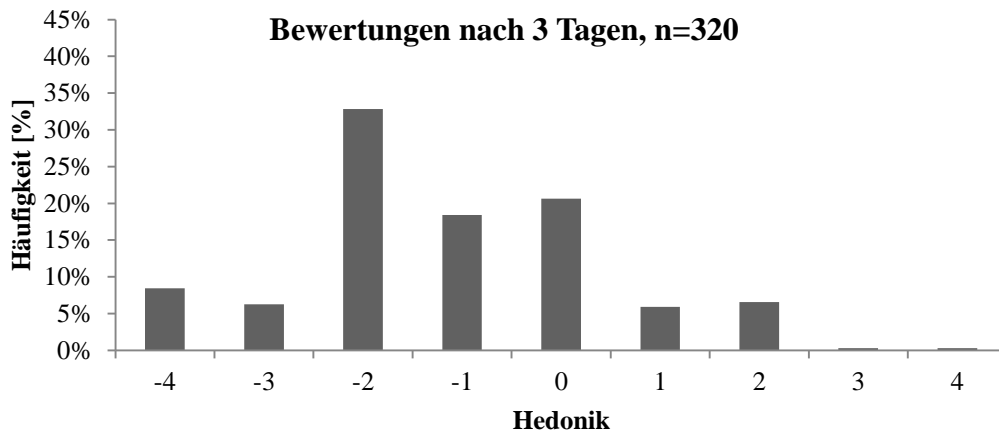


**Abbildung A 23:** Wirbelviskosität bei dem kleineren Trichter mit ca. 12° Öffnungswinkel, (Volumenstrom: 36 L/min)

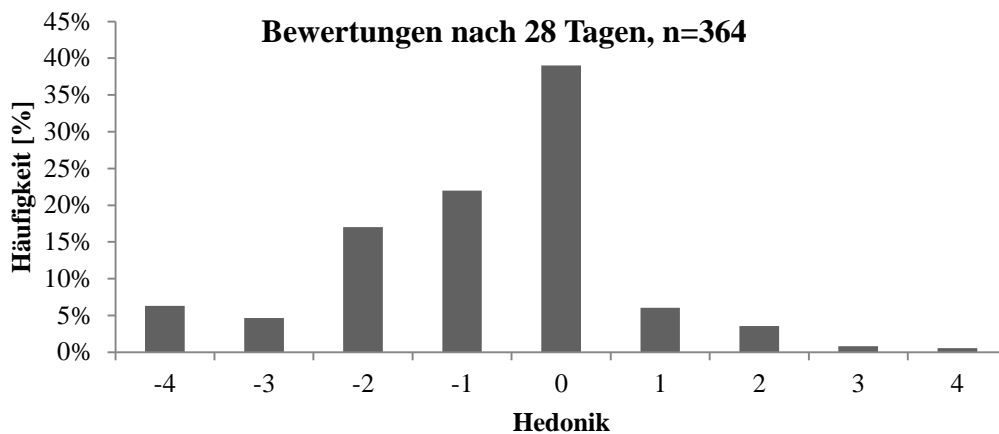
**Tabelle A 2:** Verwendete Innenmaße für die Strömungsberechnungen

Bewertungstrichter	Gesamtlänge [mm]	Länge Schenkel [mm]	Durchmesser Einlass [mm]	Durchmesser Auslass [mm]
Großer Trichter (Vergleichsmaßstab)	360 (inkl. Rohrstück vor dem Trichter)	271,5	20,5	77,5
Kleiner Trichter (Probendarbietungsgerät)	255 (inkl. Teflonstück zwischen Beutel und Trichter)	100	7	55

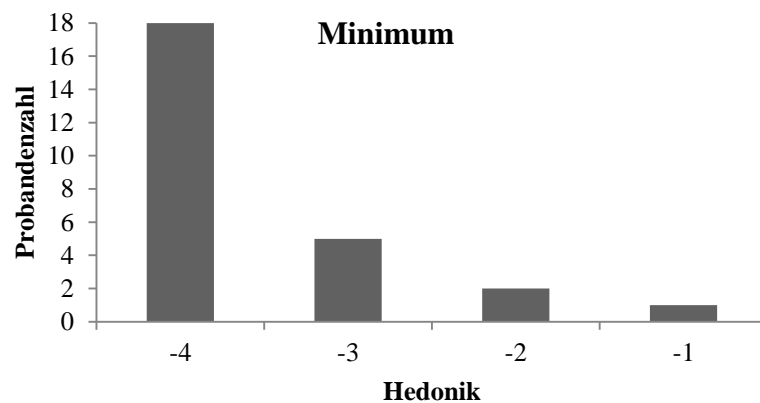
## 7.4 Hedonikbewertungen der untersuchten Bauprodukte



**Abbildung A 24:** Häufigkeitsverteilung der einzelnen Hedonik-Werte (indirekte und direkte Bewertungen nach 3 Tagen). Für B-4 (OSB) wurden die Werte nach 7 Tagen einbezogen, da nach 3 Tagen keine Hedonikbewertung erfolgte. n ist die Anzahl der Nennungen.

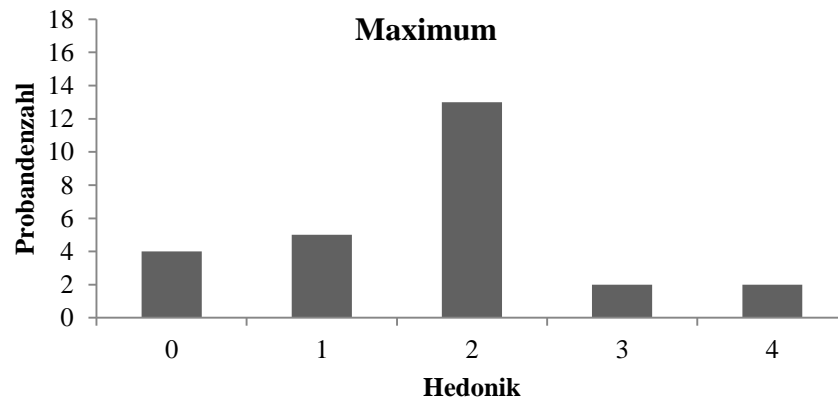


**Abbildung A 25:** Häufigkeitsverteilung der einzelnen Hedonik-Werte (indirekte und direkte Bewertungen nach 28 Tagen). n ist die Anzahl der Nennungen.



**Abbildung A 26:** Minimale Hedonik-Werte von 26 Probanden (Personen, die mindestens vier unterschiedliche Produkte bewerteten) bei 13 untersuchten Produkten



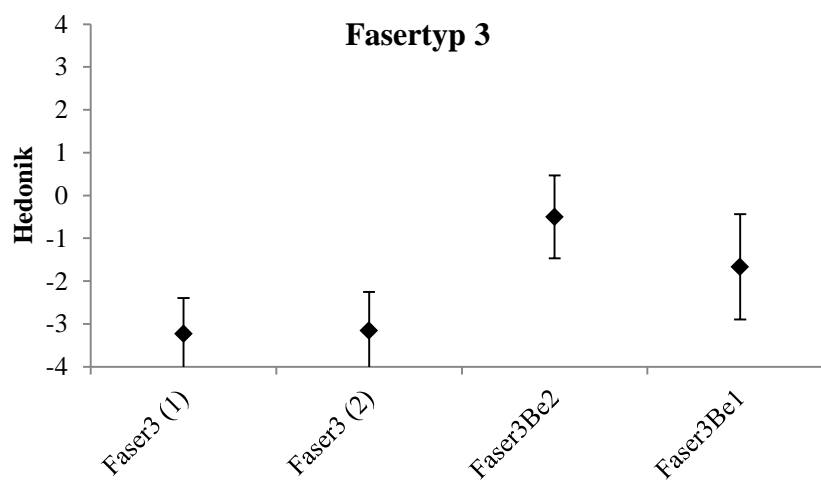


**Abbildung A 27:** Minimale Hedonik-Werte von 26 Probanden (Personen, die mindestens vier unterschiedliche Produkte bewerteten) bei 13 untersuchten Produkten

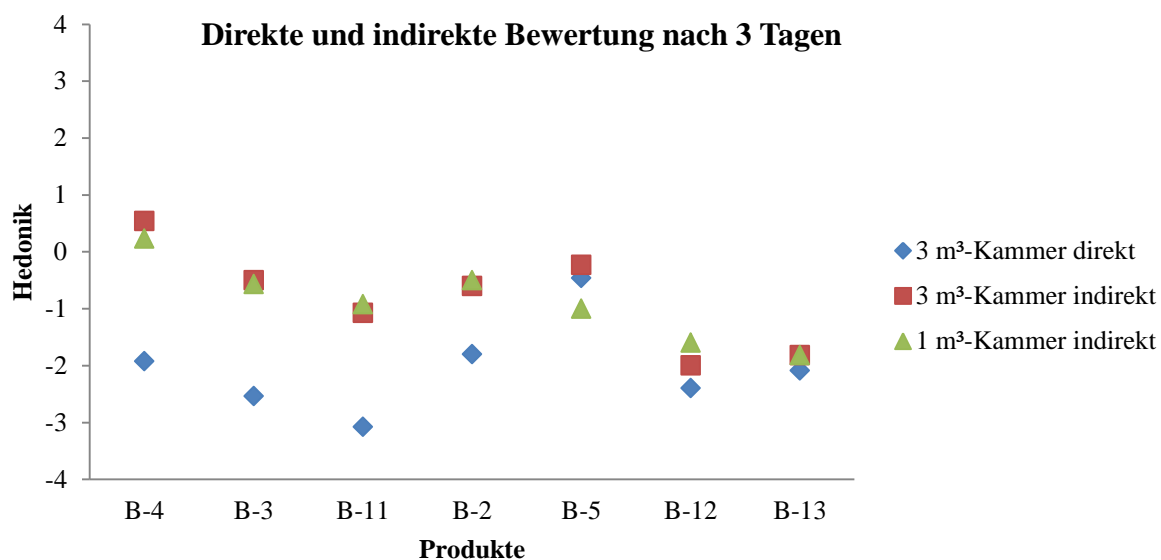
**Tabelle A 3:** Minimale und maximale Bewertung von 26 Probanden

Probanden	minimale Bewertung	maximale Bewertung	Anzahl der Bewertungsstufen	Bewertete Produktanzahl
1	-4	2	7	13
2	-4	2	7	11
3	-4	0	5	5
4	-4	0	5	12
5	-4	2	7	12
6	-4	1	6	12
7	-4	2	7	9
8	-4	4 <sup>a</sup>	9	13
9	-4	3	8	11
10	-4	2	7	13
11	-4	2	7	11
12	-3	2	6	4
13	-4	2	7	6
14	-1	2	4	4
15	-3	1	5	13
16	-4	2	7	7
17	-4	1	6	7
18	-2	3	6	6
19	-3	2	6	12
20	-2	0	3	8
21	-4	1	6	13
22	-3	4	8	12
23	-3	0	4	6
24	-4	1	6	8

<sup>a</sup> Der Proband bewertete ansonsten bis maximal 0



**Abbildung A 28:** Hedonikbewertung von Fasertyp 3 in Messreihenfolge (Mittelwerte und Standardabweichungen)



**Abbildung A 29:** Vergleich der direkten und indirekten Hedonikbewertungen von sieben Bauprodukten. Für B-4 (OSB) wurden die Werte nach 7 Tagen einbezogen, da nach 3 Tagen keine Hedonikbewertung erfolgte.

## Lebenslauf

### Persönliche Angaben

Vor- und Nachname	Jennifer Bartsch
Geburtsdatum:	18.08.1984
Geburtsort:	Braunschweig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

### Schulausbildung

2004	Abitur, Gymnasium „Gaußschule“, Braunschweig
------	--

### Universitätsausbildung

2005-2008	Technische Universität Braunschweig: Chemie (Bachelor of Science)
2008-2011	Technische Universität Braunschweig: Chemie (Master of Science)
2011-2016	Promotion am Fraunhofer Institut für Holzforschung Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) in der Abteilung „Materialanalytik und Innenluftchemie“

### Weitere Publikationen

Mishra N, Bartsch J, Ayoko GA, Salthammer T, Morawska L. Volatile Organic Compounds: Characteristics, distribution and sources in urban schools. Atmos Environ. 2015;106:485-91.

He C, Miljevic B, Crilley LR, Surawski NC, Bartsch J, Salimi F, et al. Characterisation of the impact of open biomass burning on urban air quality in Brisbane, Australia. Environ Int. 2016;91:230-42.